SÉRIE A, N° 4434
N° D'ORDRE :
5282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LENGLET

1re THÈSE. — SUR LA SUBSTITUTION DANS LE FERRITE DE LITHIUM DES IONS FERRIQUES PAR DES IONS TRIVALENTS ET TÉTRAVALENTS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

9 JUIN 1965

Soutenues le 1965 devant la Commission d'Examen.

MM. CHRETIEN *Président.*

LENNUIER, MICHEL, LENSEN } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR
55, Quai des Grands-Augustins, 55
—
1965

É A, N° 4434
D'ORDRE :
5282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LENGLET

1re THÈSE. — SUR LA SUBSTITUTION DANS LE FERRITE DE LITHIUM DES IONS FERRIQUES PAR DES IONS TRIVALENTS ET TÉTRAVALENTS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1965 devant la Commission d'Examen.**

MM. CHRÉTIEN *Président.*

LENNUIER, MICHEL, LENSEN } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des Êtres organisés.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.
WYART.....	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).
CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN.....	T	Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
DRACH.....	T	Zoologie.
KASTLER.....	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S. P. C. N.) et Sédimentologie (Orsay).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS R.....	T	Recherches physiques.
THOMAS A.....	T	Biologie cellulaire.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.
MORAND.....	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET.....	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHHORN.....	T	Botanique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER.....	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET.....	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.
QUELET.....	T	Chimie organique.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.
JUNG.....	T	Géologie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY.....	T	Physique de l'Atmosphère.
DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART.....	T	Minéralogie et Cristallographie.
J. P. MATHIEU.....	T	Physique (Optique).
COUTEAUX.....	T	Cytologie.
MAY.....	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER.....	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST.....	T	Physiologie comparée.
FORTET.....	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
MALAVARD.....	T	Aviation (Technique Aéronaut.).
BRELOT.....	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT.....	T	Synthèse organique.
BÉNARD.....	T	Chimie minérale.
BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale appliquée.
MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD.....	T	Botanique.
Mlle LE BRETON...	T	Physiologie de la Nutrition.
LELONG.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
DEVILLERS.....	T	Anatomie et Histologie comparée.
EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
FRANÇON.....	T	Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M. G. P.).
PISOT.....	T	Technique mathématique de la Physique.
ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
TERMIER.....	T	Géologie générale.
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
LENNUIER.....	T	Physique (M. G. P.).
RIZET.....	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT....	T	Physique théorique.
DIXMIER.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY.....	T	Chimie générale.
AIGRAIN.....	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET.....	T	Chimie systématique.
M. LÉVY.....	T	Physique théorique des Hautes Énergies (Orsay).
Mme CHAIX.....	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX.....	T	Chimie (M. P. C.).
BRUN.....	T	Mécanique théorique des fluides.
LEDERER.....	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL.....	T	Mathématiques (Agrégation).
Mme LELONG.....	T	Mathématiques II (E. N. S.).
BELLAIR.....	T	Géologie (S. P. C. N.).

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

COTTE	T	Physique Électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (Orsay).
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des Êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie physico chimique (Orsay)
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biologie végét. S. P. C. N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Études des Mol. complexes.
LENDER	T	Biologie animale (S. P. C. N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physicochimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Écologie végétale (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M. P. C. (Orsay).
CHATELET M.	T	Chimie (P. C. B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S. P. C. N.).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du Globe.
FRANC	T	Biologie animale (P. C. B.).
SCHNELL	T	Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER	T	Chimie biologique.
BAUDOIN		Biologie animale (P. C. B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S. P. C. N.).
BLAMONT	T	Géophysique-Ionosphère.
BOURREAU	T	Botanique.
CURIE D.		Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN	T	Physique (S. P. C. N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliqué à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S. P. C. N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des Métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique P. C. B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABŒUF	T	Physiologie animale (Orsay).
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P. C. B.).
JULLIEN J.		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
MALGRANGE	T	Technique mathématique de la Physique (Orsay).
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique E. N. S. (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathématiques E. N. S. féminines.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELÈS		Physique (S. P. C. N.).
AMAT	T	Physique (P. C. B.).
AUBOIN	T	Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M. P. C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique M. G. P. (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique propédentique.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie (S. P. C. N.).
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVES		Biologie végétale (P. C. B.).
GUILBERT		Physique (C. U. S. Orléans).
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie (P. C. B.).
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides.
ROUBINE	T	Électronique.
SILBER	T	Chimie (P. C. B.).
UEBERSFELD	T	Électronique.
YVON	T	Théories physiques.
HERVÉ	T	Mathématiques.
NÉRON	T	Mathématiques M. P. C. (Orsay).
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY		Physique (M. P. C.).
LE CORRE	T	Électricité.

DELCROIX.....	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN.....		Physique théorique des Hautes-Énergies (Orsay).
LEHMANN.....	T	Physique expér. des Hautes-Énergies (Orsay).
NATAF.....	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
ÉCHALIER.....		Biologie animale (P. C. B.).
BARRAUD.....		Physiologie cellulaire.
LIORET.....		Physiologie végétale (Orsay).
DARS.....		Géologie struct. et Géologie appl.
CAMEFORT.....	T	Botanique (Agrégation).
VICHNIEWSKY.....	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIÈRE.....		Électronique (Orsay).
ARNOUS.....	T	Physique théorique.
TATIBOUET.....		Chimie (C. S. U. Orléans).
MALLIAVIN.....	T	Mathématique propéd. (Orsay).
GAUDEMAR.....		Chimie propédeutique.
PEREZ Y JORBA....		Physique expér. des Hautes-Énergies (Orsay).
DAVID.....	T	Chimie (Agrégation) (Orsay).
BROUSSE.....	T	Mécanique théorique.
RÖSCH.....	T	Astronomie.

Secrétaire général... R. POULLAIN

A MON MAITRE

MONSIEUR MAURICE LENSEN

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0070

J'ai l'honneur d'exprimer à M. Lensen, Docteur ès Sciences physiques ma profonde et respectueuse reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à ce travail et pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné.

Je prie M. Chrétien, Professeur à la Sorbonne de bien vouloir accepter l'expression de ma déférente gratitude pour s'être intéressé à mes travaux et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie M. Lennuier, Professeur à la Sorbonne, pour l'intérêt qu'il m'a témoigné lors de l'élaboration de la deuxième thèse.

Je remercie M. Michel, Professeur à Orsay d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Lefebvre, Directeur de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon pour m'avoir donné la possibilité d'entreprendre ces recherches dans les laboratoires de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

J'exprime mes remerciements à M. le Directeur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et à M. Gilbert, Professeur de Chimie générale qui m'ont autorisé à consulter les Ouvrages de la bibliothèque de l'école.

Je ne saurais oublier mon camarade de recherche M. J.-C. Tellier, Assistant à la faculté des Sciences de Paris dont l'amicale collaboration m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail.

Sur la substitution dans le ferrite de lithium des ions ferriques par des ions trivalents et tétravalents

par

Michel LENGLET (1),

Laboratoire de Travaux Pratique de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Paris.

INTRODUCTION.

Au cours de ces dernières années, de nombreux Congrès et Colloques internationaux furent consacrés à l'étude des réactions dans l'état solide. Ces travaux permettent d'envisager de façon nouvelle les échanges d'ions entre cristaux et les migrations d'ions à l'intérieur d'une phase. Ces progrès sont dus essentiellement à la précision que les nombreux moyens d'investigation permettent d'atteindre : citons la diffraction par les rayons X, les analyses thermiques diverses et les méthodes de détermination des propriétés magnétiques.

L'étude des ferrites et plus particulièrement celle des ferrites spinelles ont contribué aux progrès de nos connaissances sur la structure de l'état solide et sur le magnétisme. La structure des spinelles est connue depuis 1915. Bragg et Nishikawa ont montré que ces composés appartiennent au système cubique à faces centrées; Néel en 1948 a montré que les propriétés ferromagnétiques des spinelles sont en fait dues à un antiferromagnétisme non compensé qu'il appelle « ferrimagnétisme ». Yafet et Kittel en 1952 ont introduit une extension de la théorie du champ de Weiss relative à des configurations triangulaires des spins.

La théorie de Néel et la généralisation émise donnèrent lieu à de nombreux travaux de vérification qu'il est impossible d'énumérer. Le but

(1) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de Docteur ès-Sciences physiques.

de notre travail est d'exposer l'étude de la substitution des ions ferriques du ferrite de lithium par quelques cations trivalents et tétravalents. Les méthodes d'investigation sont :

— la diffraction par rayons X qui permet de déterminer la structure et le paramètre des produits formés;

— l'analyse thermomagnétique qui fournit l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température;

— la détermination du moment magnétique moléculaire résultant. Les résultats fournis par les méthodes expérimentales permettent la détermination de la répartition des cations dans les différents sites dans le cas de spinelles contenant trois ions métalliques différents dont un ou deux sont des ions magnétiques.

Ce travail se divise en quatre parties :

I. Notions théoriques cristallographiques et magnétiques sur les spinelles;

II. Techniques opératoires;

III. Étude de la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ga^{3+}, In^{3+}, V^{3+} et Mn^{3+} dans le ferrite de lithium;

IV. Étude de la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ti^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+} et V^{4+} dans le ferrite de lithium.

I. — PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNÉTIQUES DES SPINELLES.

L'interprétation de nos résultats faisant constamment appel aux propriétés cristallographiques et magnétiques des spinelles, nous allons dans ce chapitre étudier du point de vue théorique ces propriétés.

1. Propriétés cristallographiques des spinelles.

Le nom de spinelle est donné à une famille de corps qui possèdent la même structure cristalline que le composé minéral $MgAl_2O_4$. Bragg [1] et Nishikawa [2] étudièrent la structure de ces corps qui appartiennent au système cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fd3m$).

Structure cristalline des spinelles.

La maille du réseau spinelle contient huit fois le motif MM'_2O_4 (en ne considérant que des spinelles de ce type). Le cube élémentaire d'arête a contient 32 ions oxygène qui définissent deux sortes de sites : des sites tétraédriques et des sites octaédriques. La maille élémentaire contient 64 sites tétraédriques ou sites A et 32 sites octaédriques ou sites B. Il est important de signaler que les sites A sont plus petits que les sites B.

Répartition des cations dans les différents sites.

La présence dans le réseau spinelle de deux sites cristallographiques géométriquement différents pose le problème de la distribution des cations dans ces sites.

Considérons des spinelles du type $M^{+}_{0,5}M'^{3+}_{2,5}O^{2-}_{4}$ (dans notre étude $M^{+} = Li^{+}$), le spinelle $Fe^{3+}_{2,5}Li^{+}_{0,5}O^{2-}_{4}$ est inverse, sa formule développée est

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,5}Li^{+}_{0,5}} \qquad O^{2-}_{4}$$

La structure directe est caractérisée par la formule

$$\underset{\text{Sites A.}}{M^{+}_{0,5}M'^{3+}_{0,5}} \qquad \underset{\text{Sites A.}}{M'^{3+}_{2}} \qquad O^{2-}_{4}$$

Soit un spinelle de formule globale $M^{+}_{1/3}M'^{4+}_{5/3}O^{2-}_{4}$ ($M^{+} = Li^{+}$), on peut attribuer à un spinelle direct la formule développée

$$\underset{\text{Sites A.}}{M^{+}_{2/3}M'^{4+}_{1/3}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{M^{+}_{2/3}M'^{4+}_{4/3}} \qquad O^{2-}_{4}$$

et à un spinelle inverse la formule

$$\underset{\text{Sites A.}}{M^{+}_{1/3}M'^{4+}_{2/3}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{M^{+}_{1}M'^{4+}_{1}} \qquad O^{2-}_{4}$$

Dans un spinelle inverse les différents ions peuvent prendre une certaine ordonnance, Braun [3] signale dans le cas du ferrite de lithium qu'au-dessous de 720°C un ordre s'établit entre les cations Fe^{3+} et Li^{+} dans les sites B.

Détermination du type de spinelle.

Dans cette étude, la détermination de la répartition des cations a été réalisée en combinant l'étude de la diffraction des rayons X et celle de la valeur de l'aimantation à saturation. La valeur expérimentale du moment magnétique résultant détermine la fraction d'ions Fe^{3+} en A et B. La méthode de mesure des rapports d'intensité des raies 400 et 220 de diffraction X préconisée par Bertaut [4] permet de déterminer la distribution des ions non porteurs entre les deux sites.

Les intensités se déduisent des enregistrements microphotométriques par évaluation de l'aire du pic correspondant à la raie considérée. Cette valeur expérimentale de l'intensité doit être corrigée, d'une part d'un facteur de polarisation et du facteur de Lorentz qui sont tous deux fonction de l'angle de diffraction et, d'autre part, d'un facteur d'absorption qui dépend de la nature du composé, de la forme de l'échantillon, de la section du faisceau et des conditions géométriques du montage. Ce rapport expérimental est égalé au rapport théorique calculé à partir

des facteurs de diffusion atomique donnés dans les tables. Notons qu'il faut corriger ces facteurs d'un terme variable suivant la nature des ions et la longueur d'onde utilisée. Les termes correctifs sont indiqués par Guinier [5].

Influence de différents facteurs intervenant dans la répartition des cations.

a. Rayons des cations. — Les sites tétraédriques sont plus petits que les sites octaédriques. Les cations trivalents et tétravalents ont en général un rayon ionique inférieur à celui des ions monovalents et bivalents, ce qui doit favoriser la structure inverse.

b. Énergie électrostatique. — Les lois de l'électrostatique permettent les conclusions suivantes :

— un cation de faible charge et important en comparaison des autres se place en A;

— un cation de charge élevée ne sera en A que si son rayon ionique est petit par rapport à celui des autres cations.

c. Configuration électronique. — Les précédents facteurs ne suffisent pas à expliquer la répartition des cations dans le réseau cristallin des spinelles. Ainsi le ferrite de zinc est direct, le ferrite de cobalt inverse, or les cations Zn^{2+} et Co^{2+} ont même rayon ionique et même charge. Le fait que les ferrites de zinc et de cadmium soient directs s'explique aisément : les ions Zn^{2+} et Cd^{2+} dont la couche de valence contient dix électrons *d* ont tendance à former des liaisons semi-polaires par hybridation tétraédrique des orbitales du type sp^3. Les ions Cu^{+}, Ag^{+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Ge^{4+} et Sn^{4+} possédant la même structure électronique $3d^{10}$ ou $4d^{10}$ doivent manifester une préférence pour les sites tétraédriques. Les ions possédant la structure électronique des gaz rares tels Li^{+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+} ne doivent pas marquer de préférence pour l'un ou l'autre site. Les ions de structure $3d^3$ ou $3d^8$ tels Cr^{3+} et Ni^{2+} ont une très nette préférence pour les sites B où ils peuvent acquérir une hybridation octaédrique du type d^2sp^3.

En conclusion, ces règles établies pour des spinelles ne contenant que deux cations doivent être liées aux résultats relatifs à la charge et au diamètre des cations. Dans le cas de spinelles contenant trois cations des travaux de E. W. Gorter [6] et de Romeyn [7] montrent que ces règles ne sont plus valables.

2. Propriétés magnétiques des spinelles.

L'explication des propriétés magnétiques des spinelles a été faite par Néel [8]. Le problème est de déterminer les propriétés magnétiques d'une substance composée d'ions magnétiques situés dans deux groupes

de sites cristallographiques différents : les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques. Chaque ion est caractérisé par le nombre quantique j et le facteur de Landé g. En choisissant le magnéton de Bohr comme unité de moment magnétique, le moment ionique est gj (avec $g \neq 2$ pour les ions de la première série de transition).

a. Théorie de Néel.

Néel a expliqué les propriétés magnétiques des ferrites spinelles en posant l'existence d'une interaction négative entre les moments magnétiques des ions des sites A et B et en généralisant la théorie du champ moléculaire de Weiss. Le moment par molécule sera égal à la différence entre le moment résultant des ions placés dans les sites B et celui des ions placés dans les sites A; $m = m_b - m_a$. Néel a également étudié les différents types de variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

b. Cas de moments non parallèles dans chaque sous-réseau.

Néel a montré que l'état d'énergie minimal dû au champ moléculaire au 0°K ne correspond pas toujours à une orientation parallèle des moments dans chaque site. Yafet et Kittel [9] ont montré qu'un état d'énergie minimal est obtenu lorsque les moments ioniques élémentaires non orientés parallèlement forment un arrangement ordonné dans des sous-réseaux A′ et A″, B′ et B″. Le moment résultant m sera donné par les formules

$$m = m_b - m_a \sin\varphi,$$
$$m = m_b \sin\psi - m_a,$$

où $180° - 2\varphi$ et $180° - 2\psi$ sont les angles entre les directions des moments magnétiques dans les sous-réseaux A′ et A″, B′ et B″. Ces considérations sont valables pour des spinelles ne contenant qu'un ion magnétique; si deux ions magnétiques différents se trouvent placés à la fois dans les deux sites, dix intégrales d'échange interviennent; Niessen [10] a apporté des simplifications dans ce cas en introduisant des hypothèses supplémentaires.

c. Hypothèse de superéchange.

Néel a émis cette hypothèse devant l'insuffisance de la théorie élémentaire à expliquer certains problèmes dont le fait que deux cations occupant des sites A et B séparés par un anion O^{2-} présentent dans les ferrites une interaction AB importante. Or les interactions provenant des actions d'échanges d'Heisenberg décroissent très rapidement avec la distance. Il semble surprenant que des cations de rayons ioniques en

général inférieur à 0,8 Å occupant des sites A et B séparés par un anion oxygène de rayon ionique 1,32 Å présentent des interactions AB importantes. Néel explique ceci en admettant l'existence d'interactions entre les cations magnétiques par l'intermédiaire des anions oxygène qui prendraient une configuration électronique non saturée. Si l'introduction de la notion de superéchange contribue à une meilleure interprétation des propriétés des ferrites, la théorie ne permet pas actuellement une vue d'ensemble sur ce problème, aussi appliquerons-nous seulement la théorie élémentaire.

II. — TECHNIQUES OPÉRATOIRES.

Dans ce chapitre nous exposerons les différentes méthodes de préparation et d'étude de nos produits. Ce chapitre se divise en deux parties :

1. Préparation des produits;
2. Méthodes d'études.

1. Préparation des produits.

Les spinelles mixtes ont été préparés par recuits dans l'état solide, soit du mélange des produits de départ (oxydes et carbonate de lithium), soit du mélange des spinelles purs. Tous les produits de base sont de pureté garantie et proviennent des établissements Merk, Mateson Coleman, Bell, Light.

La préparation des échantillons comporte plusieurs stades :

a. Préparation des oxydes.

Fe_2O_3 : L'oxyde ferrique se prépare à partir du nitrate ferrique par double précipitation par l'ammoniaque, lavage jusqu'à élimination complète des sels ammoniacaux, séchage à 110°C, calcination à 900°C et broyage.

V_2O_3 : On l'obtient par réduction à 900°C de V_2O_5 ou du métavanadate d'ammonium par l'hydrogène. Quel que soit le produit de départ, il est nécessaire d'effectuer deux réductions séparées par un broyage fin qui assure une homogénéisation du produit. Afin d'éviter les traces d'oxygène, le courant d'hydrogène passe sur de l'amiante platinée à 950°C et sur du fer à 850°C, un barbotage de l'hydrogène dans de l'acide chromique assure l'élimination des composés du soufre et du phosphore. L'oxyde obtenu se présente sous forme d'une poudre noire très fine.

Mn_2O_3 s'obtient par calcination de MnO_2 à l'air à 800°C.

Ga_2O_3, In_2O_3, GeO_2 et TiO_2 sont les oxydes commerciaux de pureté garantie et préalablement recalcinés.

SnO_2 : Nous avons préféré employer l'oxyde SnO_2 hydraté obtenu par action de l'acide nitrique au demi sur de l'étain pur. La teneur en SnO_2 de l'hydroxyde filtré et lavé est déterminée par calcination et pesée. L'hydrate possède une réactivité plus grande que l'oxyde SnO_2, isotype du rutile, obtenu par calcination.

VO_2 : Deux méthodes de préparation de VO_2 furent utilisées. La première consiste à calciner un mélange en proportion équimoléculaire de V_2O_3 et de V_2O_5 à 850°C dans une ampoule de silice scellée sous vide. Trois recuits, de deux jours chacun, séparés par des broyages d'homogénéisation sont suffisants pour obtenir un produit bien cristallisé se présentant sous la forme d'une poudre de couleur bleu noir. Cette méthode présente l'inconvénient de former un oxyde assez peu réactif, aussi avons-nous choisi une seconde méthode basée sur le fait que la décomposition du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 en atmosphère peu oxydante donne un mélange de différents oxydes et surtout du VO_2. Ce mélange est calciné sous vide à 800°C : le métavanadate restant est complètement décomposé, V_2O_5 fond. Le produit est broyé et traité par de l'ammoniaque concentrée. Cette dernière opération permet l'élimination du vanadium à l'état $3+$ et $5+$. L'oxyde obtenu a pour formule VO_2 et se présente sous forme d'une poudre bleu noir, très fine et possédant une très grande réactivité: Le contrôle thermopondéral permet de vérifier la pureté et la formule des produits obtenus par cette méthode déjà employée par Bernier, Poix et Michel [11].

b. Préparation des spinelles purs.

Nous avons préparé les spinelles de formule : $Fe_{2,5}Li_{0,5}O_4$, $Ga_{2,5}Li_{0,5}O_4$, $V_{2,5}Li_{0,5}O_4$, $Ti_{5/3}Li_{1/3}O_4$. Ces produits sont obtenus en mélangeant les quantités d'oxydes et de Li_2CO_3 prises en proportions calculées. Les mélanges broyés au mortier d'agate et pastillés à la presse Weber (charge de 11 t, moule cylindrique de 13 mm de diamètre) sont calcinés en nacelles de platine, soit à l'air, soit sous courant d'azote ou d'hydrogène, soit sous vide. Le ferrite de lithium est obtenu par calcination à 850°C, le gallate et le titanate à 1000°C, le vanadite se prépare à 900°C sous vide ou en atmosphère d'hydrogène purifié.

Les résultats des analyses cristallographiques et thermomagnétiques montrent que deux recuits de quatre jours chacun, séparés par un broyage fin destiné à augmenter le degré d'homogénéité des produits sont suffisants pour obtenir l'union complète des oxydes et un bon état de cristallisation. Les échantillons subissent un refroidissement lent (20°C/h) ou sont trempés à l'eau à partir de leur température de préparation.

c. Préparation des spinelles substitués.

La préparation des spinelles substitués est réalisée à l'aide de deux méthodes :

La première est la préparation directe par calcination de mélanges de Fe_2O_3, Li_2CO_3 et des oxydes métalliques correspondants. Les pesées sont effectuées à l'aide de la balance monoplateau Sartorius sensible au dixième de milligramme. Les mélanges de poudres broyés au mortier d'agate et pastillés sont calcinés en nacelles ou sur feuilles de platine à des températures variables suivant la nature des produits (échantillons à base de V^{3+} 900°C, de V^{4+} 900°C, de Ge^{4+} 950°C, de In^{3+}, Ga^{3+} et Ti^{4+} 1000°C, de Sn^{4+} 1050°C). Les recuits des composés oxydables s'opèrent en atmosphère d'azote purifié ou sous vide.

La seconde méthode consiste à introduire dans le ferrite de lithium les différents spinelles ou les mélanges de Li_2CO_3 et d'oxydes métalliques lorsque le spinelle pur n'a pu être identifié. Cette méthode fournit des produits absolument identiques aux précédents. A l'issue du dernier recuit les échantillons subissent, soit un refroidissement lent (20°C/h), soit une trempe à l'eau. Au cours de la préparation, des pesées permettent de suivre la perte de poids des différents échantillons : elles correspondent dans tous les cas à la perte d'eau d'humidité des oxydes et à celle de CO_2 du carbonate de lithium (il n'y a pas volatilisation de Li_2O aux températures de préparation adoptées). Ces opérations permettent d'affirmer que les échantillons ont une composition bien définie. Les recuits sont arrêtés dès que les diagrammes de diffraction X et les températures du point de Curie des différents produits demeurent inchangés. Les réactions de diffusion dans l'état solide peuvent alors être considérées comme terminées.

Il faut remarquer que des recuits à une température supérieure à celle adoptée provoquent la destruction des composés contenant du titane ou du germanium.

Le composé $TiFeLiO_4$ signalé par Kordes et Rottig [12] a été préparé directement à partir du mélange en proportion équimoléculaire de TiO_2 et $FeLiO_2$.

Notons enfin qu'il est possible de remplacer le carbonate de lithium par le fluorure dans la préparation de ces spinelles. Les produits contenant du titane furent préparés également avec LiF : ils présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus à partir de Li_2CO_3. Les produits substitués à base de V^{4+} sont obtenus différemment. Deux méthodes sont employées, la première consiste à chauffer sous vide les mélanges de Fe_5LiO_8, VO_2 et Li_2O en proportions calculées, la deuxième à introduire directement VO_2 dans un mélange de $FeLiO_2$ et Fe_5LiO_8 obtenu par une précalcination à 900°C de Fe_2O_3 et Li_2CO_3. L'erreur sur la

composition des spinelles mixtes est très faible : nous pouvons l'évaluer à 0,01 %, les prises d'essais des composés ont une masse d'environ 1 g et la sensibilité de la balance est de 0,1 mg.

2. Méthodes d'étude.

Parmi les méthodes d'étude employées nous exposerons les trois principales : l'analyse cristallographique par diffraction de rayons X, l'analyse thermomagnétique et la mesure des moments magnétiques moléculaires.

a. Étude aux rayons X.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un appareil Beaudouin et d'une caméra Guinier (Enraf. Nonius) munie d'un monochromateur. Cette caméra présente l'avantage d'obtenir à chaque exposition quatre diagrammes juxtaposés, ce qui permet un contrôle rapide des produits de base et des composés substitués. Tous les clichés furent obtenus avec la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1{,}5404$ Å). Le choix du rayonnement du cuivre se justifie pour les composés contenant les cations Ti^{4+}, V^{3+}, V^{4+}, Ga^{3+}, In^{3+} et Sn^{4+}, mais est discutable pour les produits à base de Fe^{3+}. Nous avons remarqué de petites variations de paramètre pour un même composé exposé aux rayonnements du cuivre et du fer, aussi avons-nous préféré utiliser uniquement la radiation K_α du cuivre. Le temps d'exposition est de l'ordre de 2 h.

Ces diagrammes permettent de suivre la préparation des produits et lorsque les réactions de diffusion dans l'état solide sont terminées nous vérifions à l'aide des clichés la structure des composés, mesurons les paramètres et déterminons l'intensité des raies de diffraction des plans 220 et 400.

Dans les domaines de substitution étudiés, les diagrammes des produits présentent tous la structure spinelle sans raies supplémentaires. Les mesures sont faites sur les diagrammes des produits refroidis lentement (20°C/h) et sur ceux des produits trempés à l'eau à partir de leur température de préparation.

1° *Identification de la structure.* — Elle est réalisée par les méthodes habituelles :

— essai rapide à l'aide de la règle à calcul;

— vérification par le calcul pour les différents plans; la mesure de d est faite directement à partir du diagramme : 4 mm correspondant à un degré.

2° *Mesure du paramètre.* — Le paramètre est déterminé à l'aide d'un enregistrement microphotométrique du diagramme. Nous avons employé

la méthode de l'étalon interne : les diagrammes comportent les raies des composés étudiés et celles du chlorure de sodium pris comme étalon.

Les mesures sont répétées sur plusieurs enregistrements microphotométriques d'un même cliché et en moyenne quatre clichés sont obtenus pour chaque produit. L'arête du cube élémentaire se détermine à partir des raies d'indices 220, 311 et 400. Le calcul fait séparément sur chaque raie donne une dispersion moyenne de 0,001 Å sur la valeur du paramètre.

3° *Mesure de l'intensité des raies.* — Les mesures sont faites à l'aide de l'enregistrement microphotométrique réalisé sur un appareil Hilger et Watts. La méthode consiste à évaluer l'aire du pic compte tenu du fond continu d'ailleurs uniforme sur nos diagrammes. L'évaluation de l'aire est répétée sur plusieurs enregistrements de façon à obtenir une valeur suffisamment précise.

b. Analyse thermomagnétique.

L'analyse thermomagnétique de ces échantillons est réalisée à l'aide d'un appareil du type balance de torsion, construit au laboratoire. La mesure du déplacement se fait par l'intermédiaire d'un transformateur différentiel, la courbe d'aimantation est enregistrée sur un appareil multigammes Philips. Les températures sont mesurées par un couple platine-platine rhodié dont la soudure chaude est en contact avec l'échantillon et la soudure froide à 0°C. La force électromotrice du couple est mesurée à l'aide d'un potentiomètre Meci. La vitesse de chauffage de l'échantillon au voisinage du point de Curie est de l'ordre de 20°/h. La mesure de la température du point de Curie est très précise, nous évaluons l'erreur absolue à ± 1 °C.

Le couple est régulièrement vérifié par étalonnage dans les conditions d'emploi à l'aide de substances de point de Curie parfaitement défini et susceptibles d'être obtenues avec un haut degré de pureté. Nous avons utilisé le nickel, la magnétite et le fer.

Pour déterminer les points de Curie situés à des températures inférieures à 0°C, le four est remplacé par une jaquette à double paroi dans laquelle circule un courant d'air préalablement refroidi par passage dans des serpentins en cuivre immergés dans de l'azote liquide. Le réglage du débit d'air permet d'obtenir une vitesse de refroidissement variable et aussi lente que nécessaire. Le calorifugeage de l'appareil assure une vitesse de réchauffement suffisamment lente pour permettre les mesures. Un couple fer-constantan est utilisé pour mesurer les températures.

Toutes les courbes d'analyse thermomagnétique obtenues présentent un point de Curie net et réversible, ce qui caractérise un produit bien défini et bien cristallisé.

c. Mesures des moments magnétiques.

Pour ces mesures, nous avons utilisé un appareil du type de celui de Pauthenet [14]. La mesure consiste à extraire la substance ferromagnétique du champ d'un électroaimant, cette extraction produit dans des bobines de mesure une variation de flux. La quantité d'électricité induite est déterminée à l'aide d'un galvanomètre balistique. Les mesures sont faites à basse température pour éviter l'agitation thermique.

L'électroaimant qui a été fabriqué dans le laboratoire est alimenté par une génératrice dont le courant est stabilisé par des dispositifs électroniques. Les pièces polaires sont taillées de manière à obtenir un champ uniforme dans le plus grand domaine possible. La bobine de mesure s'emboîte exactement dans la bobine de compensation, ces bobines ont l'aspect de galettes minces dont l'axe coïncide avec celui des pièces polaires.

Nous nous proposons uniquement de mesurer les moments magnétiques, aussi avons-nous travaillé dans le champ magnétique maximal possible (18 000 Oe) et à la température la plus voisine du zéro absolu (— 195°C, température d'ébullition de l'azote liquide). Le champ a été mesuré en déterminant la résistance d'une spirale de bismuth étalonnée, placée dans l'entrefer de l'électroaimant. Compte tenu de ces conditions, il ne nous a pas paru nécessaire d'extrapoler nos mesures au zéro absolu et à champ infini.

Le galvanomètre balistique de marque Kipp a été étalonné de la façon suivante : nous avons mesuré dans les conditions expérimentales les élongations obtenues avec des échantillons de fer et de nickel extra-purs préparés au laboratoire et vérifiés par comparaison avec un étalon de fer électrolytique extra-pur, fondu sous vide et taillé en ellipsoïde. La variation de masse de nos échantillons permet la vérification de la proportionnalité des élongations et des moments magnétiques. La courbe d'étalonnage de l'appareil est construite à partir des résultats obtenus. Pour toutes les mesures nous avons vérifié avant, pendant et après les déterminations, l'invariabilité de la courbe d'étalonnage en mesurant les élongations données par deux étalons secondaires de ferrite de manganèse et de magnétite. L'erreur absolue sur les élongations étant de l'ordre de 0,5 mm, celle correspondante sur le moment magnétique est de 0,01 μ_B. La précision des résultats est assurée par le fait que la mesure est répétée une vingtaine de fois pour un même échantillon. La masse de l'échantillon est choisie de façon à obtenir la plus grande élongation possible compte tenu du volume occupé.

Dans toutes nos études, les mesures ont été effectuées sur les produits refroidis lentement (20°C/h) et sur les produits trempés à l'eau à partir de leur température de préparation.

Nous avons admis que le facteur de Landé g était égal à 2 pour tous les ions et ce quelle que soit leur position dans les sites cristallographiques.

III. — ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DES IONS Fe^{3+} PAR DES IONS M^{3+} DANS LE FERRITE DE LITHIUM.

Introduction.

Bien que le but de ce travail soit d'apporter une contribution à l'étude de la substitution des ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par des ions M^{3+}, nous rappellerons brièvement les travaux réalisés et la structure des spinelles $M^{3+}_{2,5}Li^{+}_{0,5}O^{2-}_{4}$ connus. Ce chapitre se divise en quatre parties :

1. Étude des composés M_5LiO_8 et des systèmes Fe_5LiO_8-M_5LiO_8 connus;
2. Étude du système Fe_5LiO_8-V_5LiO_8;
3. Étude du système Fe_5LiO_8-Ga_5LiO_8;
4. Étude du système Fe_5LiO_8-Mn_5LiO_8.

1. Étude des composés M_5LiO_8 et des systèmes $Fe_{5(1-a)}M_{5a}LiO_8$ (M = Al, Cr).

a. Structure des spinelles du type $M^{3+}_{2,5}Li^{+}_{0,5}O^{2-}_{4}$.

Plusieurs auteurs ont signalé l'existence de spinelles de ce type. Le ferrite de lithium est bien connu; Hahn et Treune [15] ont étudié le gallate; Kordes [17], Debray et Hardy [16] l'aluminate.

Gorter [6] a étudié la substitution des ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par les ions Cr^{3+} et précisé que le spinelle de formule $Cr_{2,5}Li_{0,5}O_4$ n'existe pas. Le ferrite de lithium serait inverse avec pour paramètre 8,315 Å, le gallate serait inverse avec pour paramètre 8,215 Å, le vanadite direct avec un paramètre de 8,235 Å et l'aluminate inverse avec un paramètre de 7,912 Å.

b. Étude des systèmes Fe_5LiO_8-M_5LiO_8.

Nous résumerons les travaux entrepris afin de compléter l'étude de la substitution des ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par des ions trivalents que nous avons entreprise.

1° *Étude du système* Fe_5LiO_8-Al_5LiO_8. — Carter, Miles et Welch [18], Kato [19] ont étudié ce système et montré que le ferrite de lithium forme une série continue de solutions solides avec l'aluminate de lithium. La substitution des ions Fe^{3+} se fait en A et B, mais préférentiellement en B, des ions Li^{+} restant dans les sites B.

2° *Étude du système* Fe_5LiO_8-Cr_5LiO_8. — Kordes et Rottig [12], Gorter [6] signalent que le composé Cr_5LiO_8 n'est pas du type spinelle. Gorter a cependant substitué les ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par des ions Cr^{3+} jusqu'à un taux de 0,8, tous les ions Li^+ sont dans les sites A du fait de la grande affinité des ions Cr^{3+} pour les sites B. Pour des valeurs de a supérieures à 0,6 apparaissent des interactions BB non négligeables par rapport aux interactions AB.

Une publication récente de J. A. Schulker et Blass [21] a trait à l'étude des systèmes ferrite-aluminate de lithium et ferrite-gallate de lithium : les résultats non publiés que nous avions déjà obtenus ne coïncident pas avec ceux proposés par ces auteurs. L'étude des ferrigallates de lithium entrait dans le cadre général de nos travaux ([22], [24], [35]).

c. Étude des composés du type M_5LiO_8.

Nous avons repris l'étude de ces composés et avons essayé de déterminer leur paramètre et leur structure.

1° *Valeur du paramètre.* — Le tableau I résume nos résultats.

Tableau I.

	Paramètres (Å).
Fe_5LiO_8	8,313
Ga_5LiO_8	8,215
V_5LiO_8	8,235

Ces mesures sont en bon accord avec celles indiquées précédemment. Le spinelle In_5LiO_8 n'a pu être identifié.

2° *Détermination du type de spinelle.* — La mesure du moment magnétique moléculaire du ferrite de lithium donne pour valeur 2,65 μ_B, nous pouvons déterminer la formule développée du ferrite : soit x le nombre d'ions Fe^{3+} en A, le moment magnétique moléculaire est

$$m = m_b - m_a = 12,5 - 10x = 2,65, \qquad \text{d'où} \qquad x = 0,985$$

et la formule

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}_{0,985}Li^{+}_{0,015}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,515}Li^{+}_{0,485}} \qquad O^{2-}_{4}$$

Le ferrite de lithium est un spinelle inverse.

La nature du gallate de lithium peut s'obtenir en mesurant le rapport d'intensité des raies de diffraction X des plans 220 et 400, ce rapport est de 7,4 pour un spinelle direct et de 0,77 pour un spinelle inverse; en le calculant à partir des valeurs théoriques, on trouve expérimentalement 0,79, le gallate de lithium est donc bien un spinelle inverse.

Le vanadite de lithium serait direct, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse, la raie de diffraction X du plan 220 n'apparaissant

pas sur nos clichés même après une exposition très longue. Les valeurs calculées du rapport $\frac{I_{400}}{I_{220}}$ sont : 10,06 pour le spinelle direct et 1,28 pour le spinelle inverse. Nous pensons que le vanadite de lithium est direct du fait de l'absence de la raie 220 et sa formule développée serait

$$\underset{\text{Sites A.}}{V^{3+}_{0,5}\,Li^{+}_{0,5}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{V^{3+}_{2}} \qquad O^{2-}_{4}$$

2. Étude du système Fe_5LiO_8-V_5LiO_8.

Bien que les spinelles Fe_5LiO_8 et V_5LiO_8 soient connus, l'étude de ce système n'a jamais été faite. Il est possible d'envisager la substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+}, les rayons ioniques sont très proches et les deux spinelles ont des paramètres voisins. Nous avons préparé une série de produits de formule générale :

$$Fe^{3+}_{2,5\,(1-a)}\,V^{3+}_{2,5\,a}\,Li^{+}_{0,5}\,O^{2-}_{4},$$

Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude aux rayons X, à l'analyse thermomagnétique et à la mesure des moments magnétiques sont groupés dans le tableau II, la figure 1 montre la variation du moment magnétique en fonction de *a*.

TABLEAU II.

		Paramètres (Å)		Moments magnétiques (μ_B)	
a.	Point de Curie (°C).	refroidis lentement.	trempés.	refroidis lentement.	trempés.
0.....	620	8,313	8,313	2,65	2,98
0,1.....	566	8,338	8,338	1,70	2,20
0,2.....	484	8,349	8,349	1,12	1,62
0,3.....	368	8,352	8,352	0,55	0,70
0,4.....	252	8,348	8,346	0,46	0,30
0,5.....	154	8,340	8,344	1,01	0,84
0,6.....	56	8,326	8,320	1,40	1,00
0,7.....	— 44	8,310	8,302	–	–
0,85.....	–	8,280	8,270	–	–
1.....	–	8,235	8,235	–	–

Interprétation des résultats expérimentaux. — Les variations régulières du paramètre et de la température du point de Curie prouvent l'existence d'une solution solide totale entre les deux spinelles. La répartition cristallographique des cations se déduit des mesures de moments magnétiques et d'intensité de raies, la formule générale de cette solution solide est

$$Fe^{3+}_{(1-x)(1-a)-ap}\;V^{3+}_{a(0,5+y+p)}\,Li^{+}_{a(0,5-y)+x(1-a)} \quad \text{dans les sites A,}$$
$$Fe^{3+}_{(1,5+x)(1-a)+ap}\,V^{3+}_{a(2-y-p)}\;Li^{+}_{(1-a)(0,5-x)+ay} \quad \text{dans les sites B;}$$

posons $x(1-a)-ay=t$ et $a(y+p)=s$, la formule devient

$$\mathrm{Fe}^{3+}_{1,5\,(1-a)+s+t}\,\mathrm{V}^{3+}_{2a-s}\,\mathrm{Li}^{+}_{0,5\,(1-a)-t} \quad \text{dans les sites B,}$$
$$\mathrm{Fe}^{3+}_{1-a-s-t}\,\mathrm{V}^{3+}_{0,5a+s}\,\mathrm{Li}^{+}_{0,5a+t} \quad \text{dans les sites A,}$$

s et t remplissent la condition

$$x(1-a)-ap+s+t=0,$$

le réseau spinelle ne comportant qu'un site tétraédrique pour deux sites octaédriques.

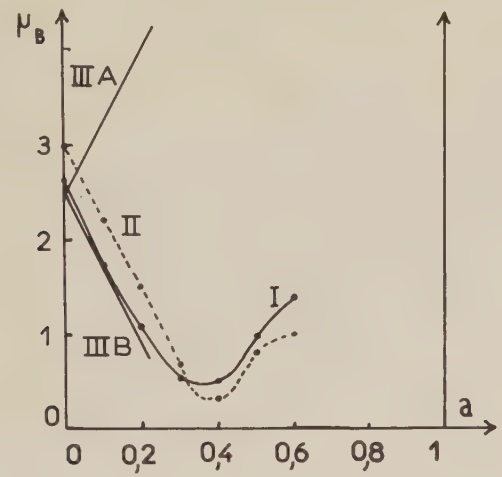

Fig. 1.

En admettant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B, le moment moléculaire résultant sera

$$m=m_b-m_a=2,5+0,5a+10t+6s.$$

Deux cas extrêmes peuvent se présenter :

a. $s=-0,5a$ et $t=-0,5a$: la substitution des ions Fe^{3+} par les ions V^{3+} ne se fait que dans les sites B et $m=2,5-7,5a$.

La courbe III B de la figure 1 indique la variation de m dans ce cas.

b. $s=2a$, $t=-0,5a$: la substitution des ions Fe^{3+} par les ions V^{3+} se fait en A et $m=2,5+7,5a$.

Ce deuxième cas limite se traduit par la courbe III A de la figure 1. Les mesures expérimentales d'intensité des raies de diffraction des plans 400 et 220 fournissent une équation du second degré qui, jointe à celle résultant des mesures des moments magnétiques, constitue un système de deux équations à deux inconnues dont les solutions donnent

la répartition des différents cations dans les sites A et B. Ces calculs permettent d'attribuer les formules, groupées dans le tableau III, aux différents composés.

Tableau III.

a.	$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.	Sites A.	Sites B.	
0,2.....	1,2	$Fe^{3+}_{0,98}\ V^{3+}_{0,02}$	$Fe^{3+}_{1,02}\ V^{3+}_{0,48}\ Li^{+}_{0,5}$	O^{2-}_4
0,3.....	1,32	$Fe^{3+}_{0,95}\ V^{3+}_{0,05}$	$Fe^{3+}_{0,80}\ V^{3+}_{0,70}\ Li^{+}_{0,5}$	O^{2-}_4
0,4.....	1,24	$Fe^{3+}_{0,86}\ V^{3+}_{0,11}\ Li^{+}_{0,03}$	$Fe^{3+}_{0,64}\ V^{3+}_{0,89}\ Li^{+}_{0,47}$	O^{2-}_4
0,5.....	1,78	$Fe^{3+}_{0,71}\ V^{3+}_{0,16}\ Li^{+}_{0,13}$	$Fe^{3+}_{0,54}\ V^{3+}_{1,09}\ Li^{+}_{0,37}$	O^{2-}_4
0,6.....	2,45	$Fe^{3+}_{0,58}\ V^{3+}_{0,21}\ Li^{+}_{0,21}$	$Fe^{3+}_{0,42}\ V^{3+}_{1,29}\ Li^{+}_{0,29}$	O^{2-}_4

A partir des valeurs calculées, on peut tracer des courbes qui indiquent la répartition dans les sites A et B en fonction du taux de substitution des différents cations. La figure 2 représente à titre d'exemple ces courbes qui indiquent respectivement la répartition dans les sites A et B des cations Li^+ (1 et 4), Fe^{3+} (2 et 5), V^{3+} (3 et 6).

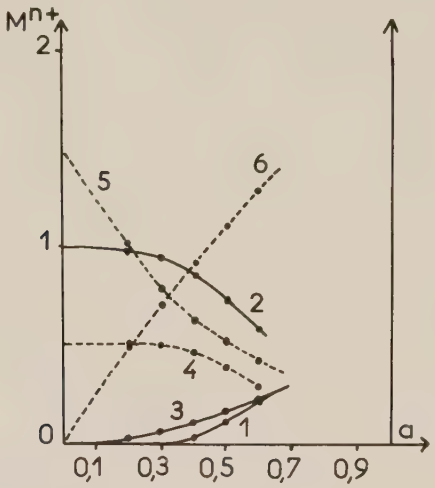

Fig. 2.

Conclusions. — Le ferrite de lithium et le vanadite de lithium forment une série continue de solutions solides.

Pour des valeurs de a comprises entre 0 et 0,35, les ions V^{3+} se substituent préférentiellement aux ions Fe^{3+} des sites B, les ions Li^+ étant tous en B. Ceci est vérifié par l'allure des courbes de répartition des différents cations en A et en B. La courbe expérimentale de variation du moment magnétique résultant est très proche de la courbe théorique III B correspondant à la substitution des ions Fe^{3+} en B.

Pour des valeurs de a supérieures à 0,35, les ions V^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} en A et en B. Cependant, les ions V^{3+} manifestent toujours une plus grande affinité pour les sites octaédriques que pour les sites tétraédriques. La substitution s'accompagne d'un passage d'ions Li^{+} de B en A et d'une migration simultanée des ions Fe^{3+} des sites A vers les sites B. Le changement de pente de la courbe expérimentale de variation du moment magnétique, la diminution du paramètre et la variation des points de Curie confirment ces conclusions ainsi que la disposition des courbes de répartition des cations.

Le ferrite de lithium est inverse, le vanadite direct, nous pensons que la répartition des cations est due au fait que le ferrite de lithium impose sa structure jusque $a = 0{,}35$ et que, pour des valeurs de a supérieures à cette limite, le vanadite de lithium impose la sienne; cette valeur limite de a a été observée dans d'autres systèmes.

Le fait que, pour les faibles valeurs de a, la courbe expérimentale de variation du moment magnétique soit confondue avec l'une des courbes théoriques indique que V^{3+} intervient dans les propriétés magnétiques de ces composés ferrimagnétiques avec un moment ionique de deux magnétons de Bohr.

La courbe expérimentale de variation des moments magnétiques dans le cas des produits trempés se situe au-dessus de celle des produits refroidis lentement, la répartition des cations étant différente à haute température. Ceci confirme le fait général que l'aimantation à saturation est plus forte après une trempe.

La combinaison des mesures magnétiques et des intensités de raies de diffraction X permet de déterminer la distribution ionique dans des spinelles contenant trois cations dont deux sont porteurs.

Les lois de l'électrostatique indiquent que les ions trivalents ou tétravalents ont une préférence pour les sites octaédriques. Lensen [23] a montré que les vanadites de fer, de cobalt et de manganèse sont des spinelles directs et que la substitution des ions Fe^{3+} dans les ferrites correspondants se fait préférentiellement dans les sites B. Cette étude confirme l'affinité des ions V^{3+} pour les sites octaédriques.

Pour $a = 0{,}6$, les mesures expérimentales permettent d'attribuer au spinelle mixte la formule $(Fe^{3+}_{0,38}V^{3+}_{0,21}Li^{+}_{0,21})$ en A et $Fe^{3+}_{0,42}V^{3+}_{1,29}Li^{+}_{0,29}$ en B; or la formule d'un spinelle statistiquement désordonné appartenant au groupe $M^{+}_{0,5}M'^{3+}_{2,5}O^{2-}_{4}$ s'écrit : $M^{+}_{0,17}M'^{3+}_{0,833}$ dans les sites A et $M^{+}_{0,333}M'^{3+}_{1,667}$ dans les sites B. La composition du spinelle mixte correspondant à $a = 0{,}6$ est donc très voisine de cet état. Dans la solution solide entre le ferrite de lithium inverse et le vanadite de lithium direct, le passage d'une forme à l'autre s'accompagne donc de la formation d'un spinelle statistiquement désordonné et ce pour la valeur de a correspondant à cet état.

3. Étude du système Fe_5LiO_8-Ga_5LiO_8.

La substitution des ions Fe^{3+} dans le ferrite de lithium par des ions Ga^{3+} n'a été étudiée que du point de vue magnétique par J. A. Schulkes et Blasse [21], la faible différence existant, d'une part entre les rayons ioniques de Fe^{3+} et Ga^{3+}, d'autre part entre les paramètres du ferrite de lithium et du gallate de lithium montre qu'une solution solide doit exister entre ces deux composés, aussi avons-nous entrepris l'étude complète, magnétique et structurale, de la série de spinelles mixtes de formule générale

$$Fe^{3+}_{2,5\,(1-a)}\,Ga^{3+}_{2,5\,a}\,Li^{+}_{0,5}\,O^{2-}_{4}.$$

Les résultats expérimentaux obtenus par analyse thermomagnétique, analyse aux rayons X, mesure des moments magnétiques sont groupés dans le tableau IV.

Tableau IV.

		Paramètres (Å)		Moments magnétiques (μ_B)	
a.	Point de Curie (°C).	refroidis lentement.	trempés.	refroidis lentement.	trempés.
0.....	620	8,313	8,313	2,65	2,98
0,1.....	510	8,310	8,310	2,95	3,20
0,2.....	400	8,304	8,307	3,10	3,40
0,3.....	280	8,293	8,300	3,25	3,49
0,4.....	175	8,286	8,292	2,90	3,28
0,5.....	70	8,282	–	2,13	2,58
0,6.....	–	–	8,270	1,20	1,46
0,7.....	–	8,262	–	–	–
0,8.....	–	–	8,246	–	–
1.....	–	8,215	8,215	–	–

Interprétation des résultats expérimentaux. — L'étude radiocristallographique et l'analyse thermomagnétique montrent l'existence d'une solution solide totale entre le ferrite de lithium et le gallate de lithium. Ces deux études ne permettent pas de déterminer la répartition des cations dans le réseau cristallin : cette répartition se déduit des mesures de moments magnétiques et des intensités de raies.

En posant les mêmes hypothèses que lors de l'étude du système Fe_5LiO_8-V_5LiO_8, la formule peut s'écrire

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}_{1-a-s-t}\,Ga^{3+}_{a+s}\,Li^{+}_{t}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,5-1,5\,a+s+t}\,Ga^{3+}_{1,5\,a-s}\,Li^{+}_{0,5\,-t}} \qquad O^{2-}_{4}$$

En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B, le moment magnétique moléculaire résultant m est donné par

$$m = m_b - m_a = 2,5 - 2,5\,a + 10\,s + 10\,t.$$

Si $s = -a$ et $t = 0$, la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ga^{3+} se fait uniquement dans les sites B et $m = 2{,}5 - 12{,}5\,a$.

Si $s = 1{,}5\,a$ et $t = 0$, la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ga^{3+} se fait en A et $m = 2{,}5 - 12{,}5\,a$.

Les mesures expérimentales du moment magnétique moléculaire résultant donnent la répartition des ions Fe^{3+} seuls porteurs et la valeur de $x = 1 - a - s - t$. Les mesures expérimentales des rapports des intensités des raies de diffraction des plans 400 et 220 portées dans le tableau V fournissent une équation du second degré qui, combinée à la précédente, donne les valeurs de t et de s et, par suite, permet de placer les ions non porteurs Li^{+} et Ga^{3+} dans les sites A et B. Les calculs permettent d'attribuer les formules du tableau V aux composés mixtes.

TABLEAU V.

a.	$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.	Sites A.	Sites B.	
0,1.....	1,13	$Fe^{3+}_{0,83}\ Ga^{3+}_{0,14}\ Li^{+}_{0,03}$	$Fe^{3+}_{1,62}\ Ga^{3+}_{0,11}\ Li^{+}_{0,47}$	O^{2-}_{4}
0,2.....	0,97	$Fe^{3+}_{0,69}\ Ga^{3+}_{0,27}\ Li^{+}_{0,04}$	$Fe^{3+}_{1,31}\ Ga^{3+}_{0,23}\ Li^{+}_{0,46}$	O^{2-}_{4}
0,3.....	0,89	$Fe^{3+}_{0,55}\ Ga^{3+}_{0,41}\ Li^{+}_{0,04}$	$Fe^{3+}_{1,20}\ Ga^{3+}_{0,34}\ Li^{+}_{0,46}$	O^{2-}_{4}
0,4.....	0,83	$Fe^{3+}_{0,46}\ Ga^{3+}_{0,53}\ Li^{+}_{0,01}$	$Fe^{3+}_{1,04}\ Ga^{3+}_{0,47}\ Li^{+}_{0,49}$	O^{2-}_{4}
0,5.....	0,78	$Fe^{3+}_{0,41}\ Ga^{3+}_{0,59}$	$Fe^{3+}_{0,84}\ Ga^{3+}_{0,66}\ Li^{+}_{0,50}$	O^{2-}_{4}
0,6.....	0,74	$Fe^{3+}_{0,38}\ Ga^{3+}_{0,62}$	$Fe^{3+}_{0,62}\ Ga^{3+}_{0,88}\ Li^{+}_{0,50}$	O^{2-}_{4}
1.....	0,79	Ga^{3+}_{1}	$Ga^{3+}_{1,50}\ Li^{+}_{0,50}$	O^{2-}_{4}

Conclusions. — Le gallate de lithium donne avec le ferrite de lithium une solution solide continue.

En accord avec Hahn et Treune [15] nous attribuons le paramètre 8,215 Å et la structure inverse au spinelle $Ga_{2,5}Li_{0,5}O_4$.

Pour des valeurs de a comprises entre 0 et 0,35, il y a substitution des ions Fe^{3+} des sites A et B par des ions Ga^{3+}. Ces derniers marquent une très légère préférence pour les sites A. Pour $a = 0{,}35$, il y a 45 % des ions Ga^{3+} dans les sites B et 55 % dans les sites A; ceci s'accompagne d'une migration des ions Fe^{3+} des sites A vers les sites B. Les ions Li^{+} sont presque tous en B (92 %). Ces conclusions sont vérifiées par les mesures expérimentales du moment magnétique plus proches des valeurs théoriques correspondant à la substitution des ions Fe^{3+} des sites A que de celles correspondant à la substitution en B.

Pour des valeurs de a supérieures à 0,35 les phénomènes sont inversés. La substitution par les ions Ga^{3+} se fait en A et B avec une nette préférence pour les sites B. Le passage des ions Fe^{3+} se fait des sites B vers les sites A, la totalité des ions Li^{+} est en B. Le moment magnétique décroît et les valeurs expérimentales se rapprochent des valeurs calculées en supposant une substitution en B.

L'anomalie observée dans la variation du paramètre des produits refroidis lentement confirme ces phénomènes de substitution et de migration.

Les valeurs des moments magnétiques dans le cas des produits trempés sont supérieures à celles correspondant aux produits refroidis lentement, la répartition à haute température étant plus désordonnée.

Si, dans des spinelles ne contenant que deux cations, les ions Ga^{3+} montrent une certaine affinité pour les sites tétraédriques conformément aux conclusions de Verwey et Heilmann [25], il faut remarquer que cette règle n'est plus respectée dans le cas de spinelles contenant trois cations. Lensen [23] a remarqué ce phénomène dans l'étude de différents systèmes et notre étude des ferrigallates de lithium montre que, pour des valeurs du taux de substitution supérieures à 0,35, les ions Ga^{3+} montrent une plus grande affinité pour les sites B que pour les sites A.

4. Étude du système Fe_5LiO_8–In_5LiO_8.

Maxwell et Pickart [26] ont étudié la substitution des ions Fe^{3+} par des ions In^{3+} dans le ferrite de nickel, Werwey et Heilmann [25] signalent l'existence du spinelle In_2MgO_4. Bien que les rayons ioniques des cations Fe^{3+} et In^{3+} soient très différents (0,67 et 0,93 Å) et que le spinelle de formule $In_{2,5}Li_{0,5}O_4$ soit inconnu, nous avons entrepris dans le cadre de l'étude générale de la substitution des ions Fe^{3+} par des ions trivalents l'examen des solutions solides de formule générale

$$Fe^{3+}_{2,5\,(1-a)}\,In^{3+}_{2,5\,a}\,Li^{+}_{0,5}\,O^{2-}_{4}.$$

Les résultats obtenus par l'étude aux rayons X et par l'analyse thermomagnétique permettent d'affirmer qu'il existe une solution solide pour des valeurs de a comprises entre 0 et 0,07. Pour des valeurs supérieures, les raies de In_2O_3 apparaissent sur les clichés, la température du point de Curie restant inchangée. Nous avons groupé dans le tableau VI les résultats obtenus.

Tableau VI.

		Paramètres (Å)		Moments magnétiques (μ_B)	
a.	Point de Curie (°C).	refroidis lentement.	trempés.	refroidis lentement.	trempés.
0.....	620	8,313	8,313	2,65	2,98
0,02.....	590	8,330	8,332	2,40	2,80
0,04.....	560	8,346	8,348	2,33	2,70
0,06.....	531	8,350	8,353	2,33	2,81
0,07.....	514	8,333	8,340	2,42	2,90

Interprétation des résultats expérimentaux. — Les analyses paramétriques et thermomagnétiques montrent l'existence d'une solution solide limitée entre le ferrite de lithium et le spinelle hypothétique $In_{2,5}Li_{0,5}O_4$,

le taux de substitution limite est 0,07. La distribution des ions magnétiques Fe^{3+} se détermine à partir des mesures expérimentales des moments magnétiques, celle des ions In^{3+} et Li^{+} des mesures des intensités des raies de diffraction. Les formules exposées précédemment restent valables, les ions Fe^{3+} étant les seuls porteurs, le moment magnétique résultant sera

$$m = m_b - m_a = 2,5 - 2,5a + 10s + 10t.$$

Deux cas extrêmes peuvent se présenter :

$s = -a$ et $t = 0$: les ions In^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites B, le moment magnétique résultant est donné par l'équation

$$m = 2,5 - 12,5a.$$

$s = 1,5a$ et $t = 0$: les ions In^{3+} se placent uniquement en A. Le moment est donné par

$$m = 2,5 + 12,5a.$$

Les calculs résultant des mesures expérimentales des moments magnétiques et des intensités de raies de diffraction X permettent d'attribuer les formules du tableau VII. aux différents composés mixtes.

TABLEAU VII.

a.	$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.	Sites A.			Sites B.			
0,02...	1,34	$Fe^{3+}_{0,985}$		$Li^{+}_{0,015}$	$Fe^{3+}_{1,465}$	$In^{3+}_{0,05}$	$Li^{+}_{0,485}$	O^{2-}_4
0,04...	1,19	$Fe^{3+}_{0,97}$	$In^{3+}_{0,02}$	$Li^{+}_{0,01}$	$Fe^{3+}_{1,43}$	$In^{3+}_{0,08}$	$Li^{+}_{0,49}$	O^{2-}_4
0,06...	1,04	$Fe^{3+}_{0,94}$	$In^{3+}_{0,05}$	$Li^{+}_{0,01}$	$Fe^{3+}_{1,41}$	$In^{3+}_{1,10}$	$Li^{+}_{0,49}$	O^{2-}_4
0,07...	0,95	$Fe^{3+}_{0,92}$	$In^{3+}_{0,075}$	$Li^{+}_{0,005}$	$Fe^{3+}_{1,403}$	$In^{3+}_{0,10}$	$Li^{+}_{0,495}$	O^{2-}_4

Conclusions. — Les ions In^{3+} peuvent se substituer aux ions Fe^{3+} du ferrite de lithium jusque $a = 0,07$.

Les ions In^{3+} se placent en B jusque $a = 0,02$ comme le montrent les valeurs du moment magnétique résultant.

Pour a compris entre 0,02 et 0,05, les ions In^{3+} se répartissent entre les sites A et B.

Pour a compris entre 0,05 et 0,07, les ions In^{3+} manifestent une préférence pour les sites A. Cette variation de la distribution des ions In^{3+} est vérifiée par les valeurs du moment magnétique et la décroissance du paramètre.

Il est intéressant de remarquer que les ions In^{3+} dans ces spinelles mixtes ne montrent pas toujours la préférence pour les sites tétraédriques que permet de prévoir leur structure électronique $3d^{10}$.

Les moments magnétiques résultant des produits trempés sont supérieurs à ceux des produits refroidis lentement, la répartition à haute température étant différente et plus désordonnée.

5. Étude du système Fe_5LiO_8-Mn_5LiO_8.

La littérature signale l'existence de manganites du type $A^{2+}Mn_2^{3+}O_4^{2-}$; Mason [27], Romeijn [7] ont étudié la structure des composés de formule $MnMn_2O_4$ et $ZnMn_2O_4$; Sinha, Sanjana, Bisvas ([28], [29]) celle des composés correspondant à $A^{2+} = Cd^{2+}$, Mg^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}; Wickam et Croft [30] ont préparé des solutions solides parmi lesquelles celle de formule générale $Zn_xLi_{1-2x}Mn_2O_4$ et le spinelle $Li^+Mn^{3+}Mn^{4+}O_4^{2-}$. Baltzer et White [31] signalent le composé $LiMn_5O_8$ dont l'existence est contestée par Goodenough [32]. Compte tenu de ces données, il nous a paru intéressant d'étudier la substitution des ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par des ions Mn^{3+}. Nous avons préparé différentes séries de composés de formule générale

$$Fe^{3+}_{2,5(1-a)}Mn^{3+}_{2,5a}Li^{+}_{0,5}O^{2-}_4.$$

Il est important de rappeler que la température de préparation de ces composés où intervient le manganèse avec le degré d'oxydation 3 n'a jamais excédé 800°C de façon à éviter tout changement de valence du manganèse : des essais préalables à la thermobalance ont permis de déterminer cette température de préparation.

Les résultats obtenus par l'étude aux rayons X et par l'analyse thermomagnétique nous montrent qu'il existe une solution solide pour a compris entre 0 et 0,5. Pour des valeurs de a supérieures, les échantillons présentent des raies supplémentaires, la température du point de Curie restant inchangée. Nous avons réuni dans le tableau VIII les

Tableau VIII.

		Paramètres (Å)	
a.	Point de Curie (°C).	refroidis lentement.	trempés.
0	620	8,313	8,313
0,05	600	8,313	–
0,10	572	8,314	8,315
0,20	472	8,322	8,326
0,30	374	8,339	8,344
0,40	230	8,366	8,368
0,50	100	8,378	8,381

résultats obtenus par les analyses radiocristallographique et thermomagnétique, la courbe I de la figure 3 montre la variation du moment magnétique en fonction de a pour des produits refroidis lentement (20°C/h).

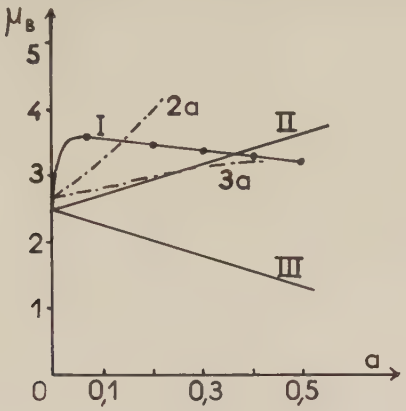

Fig. 3.

Interprétation des résultats expérimentaux. — Bien que le spinelle de formule $Mn_{2,5}Li_{0,5}O_4$ n'ait pu être isolé à l'état pur dans les conditions de préparation adoptées, il peut former une solution solide limitée avec le ferrite de lithium, la limite de substitution correspond à $a = 0{,}50$. La formule générale de cette série de solutions solides est

$$Fe^{3+}_{(1-x)(1-a)+ap}\ Mn^{3+}_{a(1-y-p)}\ Li^{+}_{ay+(1-a)x} \quad \text{dans les sites A,}$$
$$Fe^{3+}_{(1,5+x)(1-a)-ap}\ Mn^{3+}_{a(1,5+y+p)}\ Li^{+}_{0,5-ay-x(1-a)} \quad \text{dans les sites B,}$$

Posons $ay + x(1-a) = t$ et $-a(y+p) = s$, s et t doivent remplir la condition $x(a-1) - ap + s + t = 0$. Nous pouvons écrire la formule sous la forme

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}_{1-a-s-t}\ Mn^{3+}_{a+s}\ Li^{+}_{t}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,5(1-a)+s+t}\ Mn^{3+}_{1,5a-s}\ Li^{+}_{0,5-t}\ O^{2-}_{4}}$$

Le moment magnétique moléculaire résultant, en supposant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B, est

$$m = m_b - m_a = 2{,}5 - 0{,}5a + 2s + 10t.$$

En admettant que le lithium se trouve dans les sites B, la courbe théorique III de la figure 3 relative à la substitution des ions Fe^{3+} des sites B par des ions Mn^{3+} a pour équation $m = 2{,}5 - 2{,}5a$, ce cas correspond à $s = -a$ et $t = 0$. La courbe théorique II a trait à la substitution des ions Fe^{3+} des sites A, son équation $m = 2{,}5 + 2{,}5a$ s'obtient en donnant respectivement à s et à t les valeurs $1{,}5a$ et 0. Il est en général possible de déterminer la répartition des cations dans les sites A et B dans le cas

de spinelles mixtes contenant trois cations dont deux sont porteurs en combinant les mesures expérimentales du moment magnétique résultant et celles des rapports d'intensité des raies de diffraction des plans 400 et 220. Dans le cas présent, les facteurs de structure ioniques du fer et du manganèse peuvent être confondus (l'erreur théorique est de 2 %). Les mesures expérimentales des rapports $\frac{I_{400}}{I_{220}}$ permettent de déterminer la répartition de l'ensemble des cations trivalents ($Fe^{3+} + Mn^{3+}$) et de Li^+ dans chaque site. Les valeurs de ce rapport sont les suivantes :

a	0,1	0,2	0,3	0,4
$\frac{I_{400}}{I_{220}}$	1,32	1,60	1,88	2,15
b	0,05	0,10	0,14	0,17

Posons

$$M^{3+}_{1-b} = Fe^{3+}_{1-a-s-t} + Mn^{3+}_{a+s};$$

la formule des spinelles mixtes devient

$$M^{3+}_{1-b}\,Li^{+}_{b} \qquad M^{3+}_{1,3+b}\,Li^{+}_{0,5-b} \qquad O^{2-}_{4},$$

les précédentes mesures donnent les valeurs de b.

L'examen de la courbe expérimentale de variation du moment magnétique résultant en fonction du taux de substitution montre que l'hypothèse du couplage antiparallèle des moments des ions des sites A et B ne peut convenir pour des valeurs de a comprises entre 0 et 0,15; en effet, connaissant la répartition de Li^+ dans chaque site, il est possible de calculer les valeurs de m correspondant à la substitution des ions Fe^{3+} des sites A (courbe II a) et à celle des ions Fe^{3+} des sites B (courbe III a) : la courbe expérimentale se situe au-dessus des courbes théoriques pour a compris entre 0 et 0,15. Ce comportement anormal pourrait s'expliquer en admettant, soit l'existence d'angles entre les moments des ions placés en A, soit des valeurs différentes de 2 pour $(g_{Mn^{3+}})_A$ et $(g_{Mn^{3+}})_B$ dont aucune détermination n'a été faite à notre connaissance jusqu'à présent. La première hypothèse semble douteuse, les calculs montrent qu'entre $a = 0$ et 0,15, $\sin\varphi$ décroît à partir de 1, passe par un minimum, puis croît jusqu'à 1. Compte tenu des moyens d'étude dont nous disposons nous sommes dans l'impossibilité de conclure de façon formelle, cependant la tendance très nette de Mn^{3+} à former l'hybridation des orbitales planes quadratiques du type dsp^2 expliquant la préférence de ces ions pour les sites octaédriques et la migration des ions Li^+ de B en A, permettent de supposer que dans ce système, Mn^{3+} se place préférentiellement en B. Remarquons enfin que de nombreux auteurs signalent que la présence d'ions Mn^{3+} dans différents systèmes est à l'origine d'anomalies cristallines : ceci doit avoir une répercussion sur les interactions magnétiques.

Conclusions. — Le spinelle de formule $Mn_{2,5}Li_{0,5}O_4$ n'a pu être isolé dans les conditions de préparation employées.

Ce composé hypothétique peut cependant être stabilisé dans une solution solide limitée avec le ferrite de lithium, la limite de substitution est atteinte pour $a = 0{,}5$.

Il est impossible avec les moyens d'étude employés de déterminer la répartition des ions trivalents dans les différents sites.

Conclusions.

L'étude générale de la substitution des ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par des ions trivalents permet de poser les conclusions suivantes :

1° L'aluminate de lithium, le gallate de lithium et le vanadite de lithium forment avec le ferrite de lithium des solutions solides totales.

2° Le chromite de lithium spinelle n'existe pas. Les cations Cr^{3+} peuvent cependant se substituer partiellement aux cations Fe^{3+} du ferrite de lithium, la limite de substitution correspond au remplacement de 80 % des ions ferriques. E. W. Gorter [6] a montré l'existence d'un angle entre les moments des ions placés dans les sites B. Les ions Cr^{3+} montrent une très grande affinité pour les sites B, fait conforme à la théorie : les ions Cr^{3+} ayant la structure électronique $3d^3$ peuvent former une hybridation octaédrique.

3° Les spinelles $In_{2,5}Li_{0,5}O_4$ et $Mn_{2,5}Li_{0,5}O_4$ n'existent pas à l'état pur, mais peuvent être stabilisés dans des solutions solides limitées avec le ferrite de lithium, la limite de substitution correspond respectivement à $a = 0{,}07$ et $a = 0{,}50$.

4° Dans le système ferrite de lithium-vanadite de lithium les ions V^{3+} montrent une nette préférence pour les sites B conformément aux lois de l'électrostatique. Il est intéressant de remarquer que, dans cette solution solide entre un spinelle inverse et un spinelle direct, le passage de l'un à l'autre s'accompagne de la formation d'un spinelle statistiquement désordonné et ce pour $a = 0{,}6$.

5° Les ions In^{3+} et Ga^{3+} se substituent préférentiellement aux ions Fe^{3+} des sites octaédriques du ferrite de lithium dans certains composés mixtes de type spinelle : ceci est en contradiction avec les règles classiques de la distribution ionique des spinelles qui indiquent que ces ions ont une préférence pour les sites tétraédriques. Ce fait confirme une constatation de Romeijn [7] : la répartition des cations dans des spinelles contenant trois ions métalliques n'est plus nécessairement régie par les lois énoncées pour des spinelles n'en contenant que deux.

6° Les ions Al^{3+} se substituent préférentiellement aux ions Fe^{3+} des sites octaédriques.

IV. — ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DES IONS Fe^{3+} PAR DES IONS M^{4+} DANS LE FERRITE DE LITHIUM.

Introduction.

Jonker [33] signale l'existence d'un spinelle du type $M^{4+}_{5/3}M'^{+}_{4/3}O^{2-}_{4}$, d'autres auteurs indiquent celle de spinelles 4.3.1 du type $M^{4+}M'^{3+}M''^{+}O^{2-}_{4}$, où $M^{4+} = Ti^{4+}$, Ge^{4+}; $M'^{3+} = Fe^{3+}$, Cr^{3+}; $M''^{+} = Li^{+}$. Enfin il faut signaler que certains germanates possèdent la structure de l'olivine et de la phénacite.

A la suite de ces travaux, nous avons entrepris l'étude des solutions solides que forment les spinelles 4.1 avec le ferrite de lithium, ce qui nous a conduit à préparer des composés mixtes correspondant à la substitution des ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par des cations tétravalents tels Ti^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+} et V^{4+}. Ce chapitre se divise donc en quatre parties :

1. Étude du système Fe_5LiO_8-$Ti_5Li_4O_{12}$;
2. Étude du système Fe_5LiO_8-$Ge_5Li_4O_{12}$;
3. Étude du système Fe_5LiO_8-$Sn_5Li_4O_{12}$;
4. Étude du système Fe_5LiO_8-$V_5Li_4O_{12}$.

1. Étude du système Fe_5LiO_8-$Ti_5Li_4O_{12}$.

Bertaut et Durif [34] ont préparé un corps de type spinelle auquel ils attribuent la formule $7TiO_2$, $2Li_2O$; Jonker [33] propose la formule $5TiO_2$, $2Li_2O$ pour ce même corps. D'autre part, Kordes et Rottig [12] ont trouvé des spinelles du type $M^{4+}M'^{3+}M''^{+}O^{2-}_{4}$, où $M'^{3+} = Fe^{3+}$ et Cr^{3+}. Dans le cadre de notre étude générale de la substitution des ions Fe^{3+} du ferrite de lithium par des ions tétravalents, nous avons préparé des composés mixtes de formule générale

$$Ti^{4+}_{5/3\,a}Fe^{3+}_{(1-a)\,5/2}Li^{+}_{1/2+5\,a/6}O^{2-}_{4}.$$

Les résultats expérimentaux obtenus par étude aux rayons X et par analyse thermomagnétique sont réunis dans le tableau IX. La figure 4 montre la variation du moment magnétique résultant des produits refroidis lentement (20°/h) (courbe I) et des produits trempés (courbe II) en fonction du taux de substitution a.

TABLEAU IX.

a.	Point de Curie (°C).	Paramètres (Å) refroidis lentement.	Paramètres (Å) trempés.
0	620	8,313	8,313
0,1	556	8,322	8,323
0,2	480	8,329	8,335
0,3	–	8,335	8,341
0,35	352	–	–
0,4	–	8,339	8,345
0,5	102	8,342	8,347
0,6	— 60	8,345	–
1	–	8,352	8,352

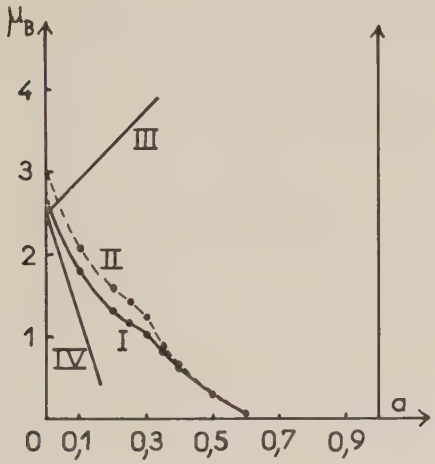

Fig. 4.

Interprétation des résultats expérimentaux. — L'étude paramétrique et l'analyse thermomagnétique montrent l'existence d'une série continue de solutions solides entre le ferrite de lithium et le composé $Ti_5Li_1O_{12}$. La répartition cristallographique des cations est fournie par les mesures expérimentales des moments magnétiques et des intensités de raies. La formule générale des spinelles mixtes est

$$Fe^{3+}_{(1-a)(1-x)-ap}\ Ti^{4+}_{a(1-y)+ap}\ Li^{+}_{x(1-a)+ay} \quad \text{dans les sites A,}$$
$$Fe^{3+}_{(1,5+x)(1-a)+ap}\ Ti^{4+}_{2a/3+ay-ap}\ Li^{+}_{(0,5-x)(1-a)-ay+4a/3} \quad \text{dans les sites B,}$$

Posons $ay + (1-a)x = t$ et $a(p-y) = s$, la formule s'écrit

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}_{1-a-s-t}\ Ti^{4+}_{a+s}\ Li^{+}_{t}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,5-1,5a+s+t}\ Ti^{4+}_{-s+2a/3}\ Li^{+}_{0,5-t+2,5a/3}}$$

Le moment magnétique moléculaire résultant est donné par la relation

$$m = m_b - m_a = 2{,}5 - 2{,}5a + 10s + 10t.$$

— Si $s = -a$ et $t = 0$, la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ti^{4+} se fait uniquement dans les sites B, $m = 2{,}5 - 12{,}5a$. La variation du moment magnétique m en fonction de a est alors représentée par la courbe IV de la figure 4.

— Si $s = 2a/3$ et $t = 0$, la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Ti^{4+} se fait en A, $m = 2{,}5 + 12{,}5a/3$ et la courbe III de la figure 4 en représente la variation en fonction de a.

Les mesures expérimentales du moment magnétique moléculaire résultant permettent de répartir entre les sites A et B les ions Fe^{3+} seuls porteurs et de déterminer $x = 1 - a - s - t$.

Les mesures expérimentales d'intensité des raies de diffraction X des plans 400 et 220 donnent une équation du second degré en t^2 et s^2 qui, avec la relation $a + s + t + x = 1$ permet de déterminer s et t et, par conséquent, de répartir les ions Ti^{4+} et Li^{+} dans les sites A et B. Les calculs permettent d'attribuer les formules du tableau X aux composés mixtes refroidis lentement.

Tableau X.

a.	$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.	Sites A.	Sites B.	
0,11.....	1,15	$Fe^{3+}_{0,94}$ $Ti^{4+}_{0,03}$ $Li^{+}_{0,03}$	$Fe^{3+}_{1,285}$ $Ti^{4+}_{0,155}$ $Li^{+}_{0,56}$	O^{2-}_{4}
0,175.....	1,13	$Fe^{3+}_{0,89}$ $Ti^{4+}_{0,064}$ $Li^{+}_{0,046}$	$Fe^{3+}_{1,17}$ $Ti^{4+}_{0,23}$ $Li^{+}_{0,60}$	O^{2-}_{4}
0,25.....	1,11	$Fe^{3+}_{0,815}$ $Ti^{4+}_{0,13}$ $Li^{+}_{0,055}$	$Fe^{3+}_{1,06}$ $Ti^{4+}_{0,28}$ $Li^{+}_{0,655}$	O^{2-}_{4}
0,325.....	1,16	$Fe^{3+}_{0,75}$ $Ti^{4+}_{0,16}$ $Li^{+}_{0,09}$	$Fe^{3+}_{0,935}$ $Ti^{4+}_{0,38}$ $Li^{+}_{0,68}$	O^{2-}_{4}
0,43.....	1,35	$Fe^{3+}_{0,66}$ $Ti^{4+}_{0,20}$ $Li^{+}_{0,14}$	$Fe^{3+}_{0,765}$ $Ti^{4+}_{0,515}$ $Li^{+}_{0,72}$	O^{2-}_{4}
0,515.....	1,53	$Fe^{3+}_{0,575}$ $Ti^{4+}_{0,24}$ $Li^{+}_{0,185}$	$Fe^{3+}_{0,63}$ $Ti^{4+}_{0,62}$ $Li^{+}_{0,75}$	O^{2-}_{4}
1.....		Ne peut être déterminé		

Une étude identique a été faite sur les produits trempés, le tableau XI résume nos résultats.

Tableau XI.

a.	$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.	Sites A.	Sites B.	
0,1.....	1,19	$Fe^{3+}_{0,92}$ $Ti^{4+}_{0,04}$ $Li^{+}_{0,04}$	$Fe^{3+}_{1,33}$ $Ti^{4+}_{0,13}$ $Li^{+}_{0,54}$	O^{2-}_{4}
0,2.....	1,15	$Fe^{3+}_{0,84}$ $Ti^{4+}_{0,11}$ $Li^{+}_{0,05}$	$Fe^{3+}_{1,16}$ $Ti^{4+}_{0,22}$ $Li^{+}_{0,62}$	O^{2-}_{4}
0,25.....	1,11	$Fe^{3+}_{0,80}$ $Ti^{4+}_{0,13}$ $Li^{+}_{0,05}$	$Fe^{3+}_{1,08}$ $Ti^{4+}_{0,26}$ $Li^{+}_{0,66}$	O^{2-}_{4}
0,3.....	1,14	$Fe^{3+}_{0,75}$ $Ti^{4+}_{0,17}$ $Li^{+}_{0,08}$	Fe^{3+}_{1} $Ti^{4+}_{0,33}$ $Li^{+}_{0,67}$	O^{2-}_{4}
0,35.....	1,17	$Fe^{3+}_{0,73}$ $Ti^{4+}_{0,18}$ $Li^{+}_{0,09}$	$Fe^{3+}_{0,90}$ $Ti^{4+}_{0,40}$ $Li^{+}_{0,70}$	O^{2-}_{4}
0,4.....	1,22	$Fe^{3+}_{0,69}$ $Ti^{4+}_{0,20}$ $Li^{+}_{0,11}$	$Fe^{3+}_{0,81}$ $Ti^{4+}_{0,47}$ $Li^{+}_{0,72}$	O^{2-}_{4}
0,5.....	1,46	$Fe^{3+}_{0,59}$ $Ti^{4+}_{0,25}$ $Li^{+}_{0,16}$	$Fe^{3+}_{0,66}$ $Ti^{4+}_{0,58}$ $Li^{+}_{0,76}$	O^{2-}_{4}
0,6.....	1,68	$Fe^{3+}_{0,49}$ $Ti^{4+}_{0,30}$ $Li^{+}_{0,21}$	$Fe^{3+}_{0,51}$ $Ti^{4+}_{0,70}$ $Li^{+}_{0,79}$	O^{2-}_{4}
1.....	3,18	$Ti^{4+}_{0,37}$ $Li^{+}_{0,63}$	$Ti^{4+}_{1,30}$ $Li^{+}_{0,70}$	O^{2-}_{4}

Étude cristallographique des corps de formule $Li_4Ti_5O_{12}$ *et* $Li_2Ti_3O_7$. — Nous avons remarqué que la préparation du spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ à température supérieure à 1050°C s'accompagne d'une perte de poids correspondant au départ de CO_2 et à la volatilisation partielle de Li_2O. Cette observation nous a amené à préparer le corps $Li_2Ti_3O_7$ signalé par Jonker [33] et dont la composition centésimale est voisine de celle du spinelle ($Li_4Ti_5O_{12}$: Li = 0,605 %, Ti = 52,2 %; $Li_2Ti_3O_7$: Li = 0,515 %, Ti = 53,3 %).

A température inférieure ou égale à 1000°C il se forme le spinelle, de paramètre 8,352 Å. Les mesures du rapport des intensités des raies de diffraction X des plans 400 et 220 détermine la nature du spinelle. Dans un spinelle du type $M^{2+}M'^{3+}_2O^{2-}_4$, M^{2+} peut être remplacé par une combinaison du genre $M'^{3+}_{0,5}M''^{+}_{0,5}$; de même, nous pouvons considérer que les combinaisons $Li^{+}_{2/3}Ti^{4+}_{1/3}$ et $Li^{+}_{1/3}Ti^{4+}_{2/3}$ sont assimilables aux ions M^{2+} et M'^{3+}. Les formules correspondant aux différents états de ces composés seront les suivantes :

	Sites A.	Sites B.	
Structure directe.....	$Ti^{4+}_{1/3}\,Li^{+}_{2/3}$	$Ti^{4+}_{1/3}\,Li^{+}_{2/3}$	O^{2-}_4
» inverse.....	$Ti^{4+}_{2/3}\,Li^{+}_{1/3}$	$Ti^{4+}_{1}\,Li^{+}_{1}$	O^{2-}_4
» désordonnée.....	$Ti^{4+}_{5/9}\,Li^{+}_{4/9}$	$Ti^{4+}_{10/9}\,Li^{+}_{8/9}$	O^{2-}_4

La mesure du rapport des intensités des raies 400 et 220 indique que le spinelle trempé est très proche de la structure directe. La mesure ne peut être faite dans le cas du produit refroidi lentement, la raie 220 étant presque inexistante. Le rapport $\frac{I_{400}}{I_{220}}$ augmente, ce qui montre que le lithium a tendance à occuper les sites A en plus grand nombre dans les produits refroidis lentement que dans les produits trempés.

Le diagramme X du spinelle ayant subi un recuit de 24 h à 1100°C montre la juxtaposition d'une nouvelle phase à côté de celle du spinelle Si l'on prolonge le recuit, la phase spinelle disparaît du diagramme. Nous avons, d'autre part, préparé directement le composé $Li_2Ti_3O_7$: il présente le même diagramme X que la phase supplémentaire apparue sur le cliché du spinelle maintenu à 1100°C. Compte tenu de la perte de poids et de l'identité des spectres de diffraction, on peut admettre que $Li_4Ti_5O_{12}$ se décompose en $Li_2Ti_3O_7$ dès 1100°C. Le dépouillement du diagramme nous a conduit à établir la liste des distances interréticulaires des plans réfléchissants et ensuite à rechercher une solution graphique à l'aide des abaques de Hull. Nous avons effectué la vérification par le calcul pour les différents plans. Cette détermination du réseau cristallin montre que $Li_2Ti_3O_7$ appartient au système quadratique avec $a = 9,77$ Å et $c = 8,79$ Å, $\frac{c}{a} = 0,90$. Cette étude partielle

confirme les résultats de Jonker concernant les composés définis du système Li_2O-TiO_2.

Conclusions :

1° Le spinelle $Ti_5Li_4O_{12}$ forme avec le ferrite de lithium une solution solide continue. Ce corps porté à haute température se décompose et donne naissance au composé de formule $Ti_3Li_2O_7$ qui cristallise dans le système quadratique avec pour paramètres : $a = 9{,}77$ Å, $c = 8{,}79$ Å.

2° La répartition des cations dans le réseau cristallin des produits refroidis lentement est très voisine de celle observée dans le cas des produits trempés : on peut en déduire les développements suivants :

— pour les valeurs de a comprises entre 0 et 0,15, la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ti^{4+} se fait surtout en B; la courbe expérimentale de variation du moment magnétique est très voisine de la courbe théorique. Nous remarquons le passage des ions Fe^{3+} des sites B vers les sites A; la concentration des ions Li^+ est constante en B et croissante en A;

— pour des valeurs de a comprises entre 0,15 et 0,30, les ions Ti^{4+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites A et B. Ceci est confirmé par l'écart de la courbe de variation du moment magnétique par rapport à la courbe théorique. La répartition des ions Li^+ reste la même et il y a passage des ions Fe^{3+} des sites B vers les sites A ;

— pour a compris entre 0,3 et 0,35, la courbe expérimentale de variation du moment magnétique redevient parallèle à la courbe théorique. Les ions Ti^{4+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites B, le passage des ions Fe^{3+} de B vers A s'accentue, les ions Li^+ se situent dans les sites A et B;

— pour des valeurs de a supérieures à 0,35, les ions Ti^{4+} se placent en A et B, la courbe expérimentale s'écarte à nouveau de la courbe théorique. La migration des ions Fe^{3+} de B vers A se poursuit, les ions Li^+ se répartissent entre les sites A et B.

Ces conclusions sont confirmées par l'anomalie observée pour $a = 0{,}35$ dans les variations de la température de Curie et pour $a = 0{,}15$ dans les variations des paramètres.

3° Le composé spinelle de formule $TiFeLiO_4$ signalé par Kordes et Rottig [12] est un terme de la solution solide entre Fe_5LiO_8 et $Ti_5Li_4O_{12}$ avec $a = 0{,}5$.

4° La répartition des cations à haute température étant plus désordonnée, il est normal que les valeurs relatives aux produits trempés soient situées au-dessus de celles des produits refroidis lentement.

2. Étude du système Fe_5LiO_8-$Ge_5Li_4O_{12}$.

Dans le cadre de cette étude des spinelles 4.1, nous avons entrepris l'étude générale de ce système qui n'a pas encore été faite jusqu'à présent et nous avons préparé une série de produits de formule générale

$$Fe^{3+}_{(1-a)\,5/2}\,Ge^{4+}_{5\,a/3}\,Li^{+}_{5\,a/6+1/2}\,O^{2-}_{4}.$$

a. Analyse aux rayons X.

Pour des valeurs de a comprises entre o et o,36, tous les diagrammes des échantillons présentent la structure spinelle sans raies supplémentaires. Les courbes I et II de la figure 5 représentent en fonction de a la variation du paramètre des échantillons refroidis lentement et trempés.

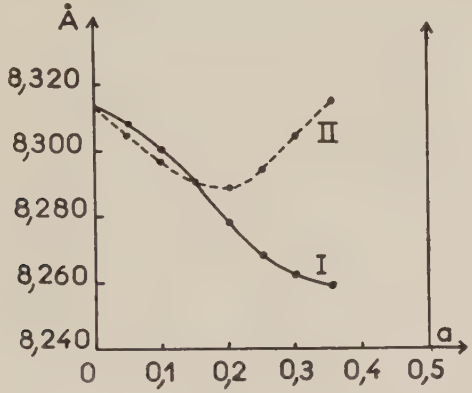

Fig. 5.

b. Analyse thermomagnétique.

La courbe de la figure 6 donne la variation de la température du point de Curie en fonction du taux de substitution.

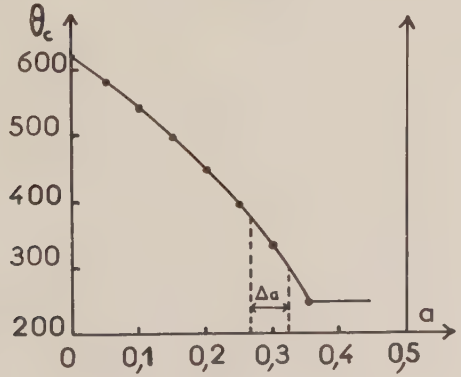

Fig. 6.

c. Mesure des moments magnétiques.

Les courbes I et II de la figure 7 traduisent la variation du moment magnétique en fonction de a dans le cas des produits refroidis lentement (20°/h) et trempés.

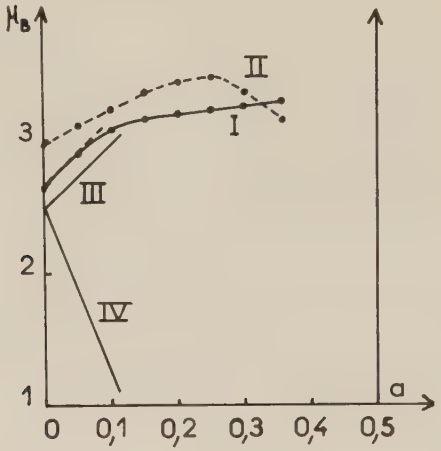

Fig. 7.

d. Détermination de la température optimale de préparation des produits.

Nous avons constaté que le fait de maintenir les composés mixtes à différentes températures croissantes provoque leur décomposition. La courbe I de la figure 8 indique la variation de la température du point de Curie θ_c du corps correspondant au taux de substitution $a = 0{,}32$ en fonction des températures de recuit. La courbe de variation de la

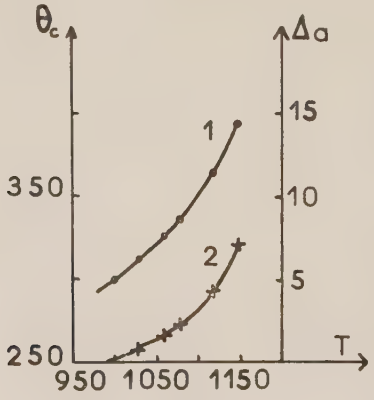

Fig. 8.

température du point de Curie de la figure 6 permet de calculer Δa. La courbe II de la figure 8 représente la variation du taux de décomposition Δa en fonction des températures de recuit, son extrapolation nous confirme que la température optimale de préparation est comprise entre 950 et 990°C en bon accord avec celle déterminée expérimentalement.

e. Interprétation des résultats expérimentaux.

Les résultats de l'analyse thermomagnétique et de l'étude paramétrique montrent l'existence d'une solution solide limitée entre le spinelle hypothétique $Ge_3Li_4O_{12}$ et le ferrite de lithium : la limite de substitution est atteinte pour $a = 0{,}36$.

La répartition cristallographique des cations se déduit des mesures des moments magnétiques et de celles des intensités de raies. En posant les mêmes hypothèses que lors de l'étude du système $Ti_3Li_4O_{12}$-Fe_3LiO_8 nous pouvons attribuer aux composés mixtes la formule

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}_{1-a-s-t}Ge^{4+}_{a+s}Li^{+}_{t}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,5-1,5a+s+t}Ge^{4+}_{-s+2a/3}Li^{+}_{0,5\ \ t-2,5a/3}}$$

le moment magnétique moléculaire résultant est

$$m = 2{,}5 - 2{,}5a + 10s + 10t.$$

La substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ge^{4+} se fait uniquement dans les sites B si $s = -a$ et $t = 0$, dans ce cas $m = 2{,}5 - 12{,}5a$ (courbe IV de la figure 7).

Si $t = 0$ et $s = 2a/3$, la substitution se fait en A et $m = 2{,}5 + 12{,}5a/3$ (courbe III de la figure 7).

Les mesures expérimentales du moment magnétique donnent la répartition des ions Fe^{3+} dans les sites A et B. Les mesures d'intensité de raies et la relation $a + s + t + x = 1$ donnent la répartition des ions non porteurs Ge^{4+} et Li^{+}.

Les résultats obtenus pour les produits refroidis lentement sont réunis dans le tableau XII.

Tableau XII.

a.	$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.	Sites A.	Sites B.	
0,053.....	1,03	$Fe^{3+}_{0,892}\ Ge^{4+}_{0,088}\ Li^{+}_{0,02}$	$Fe^{3+}_{1,476}\ Li^{+}_{0,524}$	O^{2-}_{4}
0,111.....	0,98	$Fe^{3+}_{0,804}\ Ge^{4+}_{0,175}\ Li^{+}_{0,021}$	$Fe^{3+}_{1,416}\ Ge^{4+}_{0,01}\ Li^{+}_{0,57}$	O^{2-}_{4}
0,176.....	0,90	$Fe^{3+}_{0,712}\ Ge^{4+}_{0,247}\ Li^{+}_{0,041}$	$Fe^{3+}_{1,347}\ Ge^{4+}_{0,047}\ Li^{+}_{0,606}$	O^{2-}_{4}
0,25.....	0,85	$Fe^{3+}_{0,61}\ Ge^{4+}_{0,34}\ Li^{+}_{0,05}$	$Fe^{3+}_{1,25}\ Ge^{4+}_{0,08}\ Li^{+}_{0,66}$	O^{2-}_{4}
0,333.....	0,88	$Fe^{3+}_{0,504}\ Ge^{4+}_{0,412}\ Li^{+}_{0,084}$	$Fe^{3+}_{1,162}\ Ge^{4+}_{0,143}\ Li^{+}_{0,694}$	O^{2-}_{4}

Les formules des produits trempés sont groupées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII.

a.	$\frac{I_{00}}{I_{220}}$.	Sites A.			Sites B.			
0,1.....	1,11	$Fe^{3+}_{0,80}$	$Ge^{4+}_{0,14}$	$Li^{+}_{0,05}$	$Fe^{3+}_{1,43}$	$Ge^{4+}_{0,02}$	$Li^{+}_{0,53}$	O^{2-}_{4}
0,2.....	0,98	$Fe^{3+}_{0,635}$	$Ge^{4+}_{0,28}$	$Li^{+}_{0,085}$	$Fe^{3+}_{1,345}$	$Ge^{4+}_{0,053}$	$Li^{+}_{0,60}$	O^{2-}_{4}
0,25.....	0,92	$Fe^{3+}_{0,59}$	$Ge^{4+}_{0,33}$	$Li^{+}_{0,08}$	$Fe^{3+}_{1,28}$	$Ge^{4+}_{0,09}$	$Li^{+}_{0,63}$	O^{2-}_{4}
0,3.....	0,97	$Fe^{3+}_{0,54}$	$Ge^{4+}_{0,36}$	$Li^{+}_{0,10}$	$Fe^{3+}_{1,21}$	$Ge^{4+}_{0,14}$	$Li^{+}_{0,65}$	O^{2-}_{4}
0,35.....	1,09	$Fe^{3+}_{0,495}$	$Ge^{4+}_{0,385}$	$Li^{+}_{0,12}$	$Fe^{3+}_{1,13}$	$Ge^{4+}_{0,195}$	$Li^{+}_{0,67}$	O^{2-}_{4}

Conclusions :

1° Bien que le spinelle de formule $Ge_5Li_4O_{12}$ n'ait pu être isolé à l'état pur dans les conditions de préparation adoptées, il peut être stabilisé dans une solution solide avec le ferrite de lithium, la limite de substitution correspond à $a = 0{,}36$.

2° La répartition des cations dans le réseau cristallin des produits refroidis lentement diffère de celle trouvée dans le cas des produits trempés : nous allons donc étudier séparément ces cas.

a. Cas des produits refroidis lentement. — Pour des valeurs de a comprises entre 0 et 0,1, seuls les ions Fe^{3+} des sites A sont remplacés par des ions Ge^{4+}. La courbe expérimentale de variation du moment magnétique est très voisine de la courbe théorique. Nous remarquons le passage d'ions Fe^{3+} de A vers B, les ions Li^{+} se situent uniquement en B.

Pour des valeurs de a supérieures à 0,1, les ions Ge^{4+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites A et B. La courbe expérimentale de variation du moment magnétique s'écarte de la courbe théorique. Il y a toujours migration des ions Fe^{3+} de A vers B et les ions Li^{+} se répartissent entre les sites A et B.

b. Cas des produits trempés. — La courbe de variation du paramètre présente un minimum pour $a = 0{,}2$, celle du moment magnétique un maximum pour $a = 0{,}25$. La répartition des cations rend compte de ce double fait. Pour des valeurs de a inférieures à 0,25 nous remarquons le passage des ions Fe^{3+} des sites A vers les sites B; pour des valeurs de a supérieures, cette migration cesse.

Pour $a < 0{,}2$, les ions Ge^{4+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites A et B, la plus grande partie allant en A : ceci est confirmé par le fait que la courbe expérimentale de variation du moment magnétique est plus proche de la courbe théorique correspondant à la substitution des ions Fe^{3+} des sites A par des ions Ge^{4+} que de celle correspondant à la substitution en B. Les ions Li^{+} restent en B.

Pour $a > 0{,}2$, les ions Li^{+} se répartissent entre les sites A et B, la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Ge^{4+} se fait en A et B, mais préférentiellement dans les sites B.

On peut donc conclure qu'à haute température les ions Ge^{4+} se placent de préférence en B pour des valeurs de a supérieures à 0,2.

3° Nous pensons que le composé $GeCrLiO_4$ isolé par Strunz et Jacob [36] peut être un terme d'une solution solide limitée entre les spinelles hypothétiques Cr_5LiO_8 et $Ge_5Li_4O_{12}$; d'autres expériences nous ont montré que des solutions solides limitées du type spinelle peuvent exister bien que les deux spinelles purs ne soient pas connus.

3. Étude du système Fe_5LiO_8–$Sn_5Li_4O_{12}$.

Ce système qui n'a pas fait l'objet d'études jusqu'à présent est composé d'une série de produits de formule générale

$$Fe^{3+}_{(1-a)5/2}\,Sn^{4+}_{5a/3}\,Li^{+}_{1/2+5a/6}\,O^{2-}_{4}.$$

Les études aux rayons X et par analyse thermomagnétique nous ont montré qu'une solution solide existait pour des valeurs de a comprises entre 0 et 0,065, les résultats obtenus sont réunis dans le tableau XIV. Les mesures de moments magnétiques effectuées sur des produits refroidis lentement et sur des produits trempés sont représentées en fonction de a par les courbes I et II de la figure 9.

TABLEAU XIV.

	Point de Curie.	Paramètres (Å)	
		refroidis	
a.	(°C).	lentement.	trempés.
0	620	8,313	8,313
0,03	598	8,319	8,320
0,05	584	8,323	8,326
0,065	571	8,329	8,331

Interprétation des résultats expérimentaux. — Les résultats obtenus indiquent que ce système se réduit à une solution solide limitée, la limite correspond à $a = 0{,}065$.

Les mesures expérimentales des moments magnétiques permettent de situer les ions Fe^{3+} seuls porteurs, les mesures d'intensité des raies de diffraction X permettent de placer les ions Li^{+} et Sn^{4+}. La formule générale de cette série de solution solide est

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}_{1-a-s-t}\,Sn^{4+}_{a+s}\,Li^{+}_{t}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,5-1,5a+s+t}\,Sn^{4+}_{-s+2a/3}\,Li^{+}_{0,5-t+2,5a/3}}$$

en posant les mêmes hypothèses que précédemment. Le moment magnétique moléculaire résultant est : $m = 2{,}5 - 2{,}5a + 10s + 10t$. Les courbes III et IV de la figure 9 traduisent la variation du moment magnétique dans le cas limite de la substitution des ions Fe^{3+} des sites A par les ions Sn^{4+} ($m = 2{,}5 + 12{,}5a/3$) et dans celui de la substitution totale en B ($m = 2{,}5 - 12{,}5a$).

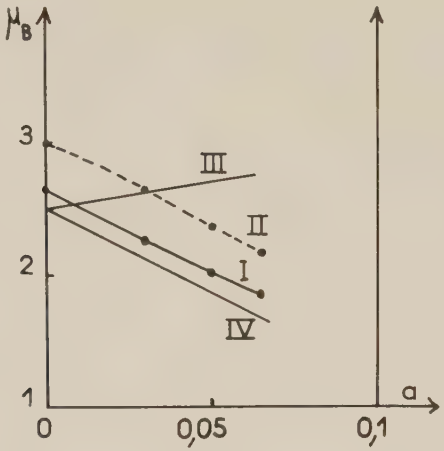

Fig. 9.

La courbe expérimentale de variation du moment magnétique est sensiblement parallèle à la courbe théorique correspondant à la substitution des ions Fe^{3+} des sites B par les ions Sn^{4+} : ceci nous amène à penser que nous sommes en présence de ce cas limite. Nous avons calculé les rapports théoriques $\frac{I_{400}}{I_{220}}$ en supposant que les ions Sn^{4+} se placent totalement en A ou totalement en B, la comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques permet de conclure que les ions Sn^{4+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites B dans le cas des produits refroidis lentement et trempés et de leur attribuer les formules groupées dans le tableau XV.

Tableau XV.

		$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.			Formules.	
	a.	Sn^{4+} en A (théorie).	Sn^{4+} en B (théorie).	Expér.	Sites A.	Sites B.
Tremp.	0,03.....	0,89	1,42	1,39	$Fe^{3+}_{0,95}\ Li^{+}_{0,05}$	$Fe^{3+}_{1,48}\ Sn^{4+}_{0,05}\ Li^{+}_{0,47}$
	0,05.....	0,93	1,47	1,45	$Fe^{3+}_{0,95}\ Li^{+}_{0,05}$	$Fe^{3+}_{1,42}\ Sn^{4+}_{0,08}\ Li^{+}_{0,50}$
	0,065.....	0,95	1,39	1,40	$Fe^{3+}_{0,96}\ Li^{+}_{0,04}$	$Fe^{3+}_{1,32}\ Sn^{4+}_{0,11}\ Li^{+}_{0,51}$
Refr. lent.	0,03.....	1,06	1,19	1,17	$Fe^{3+}_{0,99}\ Li^{+}_{0,01}$	$Fe^{3+}_{1,44}\ Sn^{4+}_{0,05}\ Li^{+}_{0,51}$
	0,065.....	1,12	1,30	1,28	$Fe^{3+}_{0,98}\ Li^{+}_{0,01}$	$Fe^{3+}_{1,35}\ Sn^{4+}_{0,11}\ Li^{+}_{0,53}$

Conclusions :

1° Bien que le spinelle de formule $Sn_5Li_4O_{12}$ n'ait pu être isolé à l'état pur, nous avons stabilisé ce spinelle hypothétique dans une solution solide limitée avec le ferrite de lithium, la limite de substitution est atteinte pour $a = 0{,}065$.

2° La substitution des ions Fe^{3+} par les ions Sn^{+4} se fait uniquement dans les sites B, la courbe expérimentale de variation du moment magnétique est parallèle à la courbe théorique correspondante. Il y a passage des ions Fe^{3+} des sites B vers les sites A. Le nombre des ions Fe^{3+} et Li^{+} dans les sites A est invariable. Les ions Fe^{3+} des sites B sont donc remplacés par les ions Sn^{4+} et Li^{+}.

3° La courbe relative aux produits trempés se situe au-dessus de celle relative aux produits refroidis lentement, la répartition des cations à haute température étant différente et plus désordonnée.

4. Étude du système Fe_5LiO_8–$V_5Li_4O_{12}$.

La littérature indique peu d'études relatives aux composés contenant le vanadium avec le nombre d'oxydation + 4. Rudorff et Reuter [37], Rudorff, Walter, Becker [38] ont étudié Mg_2VO_4; Rogers [39], Wickham et autres ([40], [41]), Bernier, Poix et Michel [11] ont étudié différents orthohypovanadates du type A_2VO_4 ($A_2 = Mn^{2+}$) ([40], [41]), Fe^{2+} [39], Co^{2+} ([11], [40]), Zn^{2+} [11]. L'existence de spinelle 4.1 formant des solutions solides avec le ferrite de lithium justifie l'étude du système de formule générale

$$Fe^{3+}_{(1-a)5/2}\,V^{4+}_{5a/3}\,Li^{+}_{1/2+5a/6}\,O^{2-}_{4}.$$

Les échantillons correspondant à a supérieur à 0,6 n'ont pu être préparés avec les conditions opératoires employées.

L'étude cristallographique montre que les produits mixtes obtenus cristallisent dans le système cubique type spinelle, les résultats obtenus sur les produits refroidis lentement sont réunis dans le tableau XVI.

Tableau XVI.

a.....	0	0,05	0,20	0,40	0,50
Paramètres (Å).....	8,313	8,361	8,330	8,319	8,315

La courbe de la figure 10 donne la représentation graphique de la variation de la température du point de Curie en fonction de a. Les courbes I et II de la figure 11 traduisent la variation du moment magnétique moléculaire en fonction de a pour les produits refroidis lentement ou trempés.

Interprétation des résultats expérimentaux. — Les résultats de l'étude paramétrique et de l'analyse thermomagnétique mettent en évidence l'existence d'une solution solide entre le ferrite de lithium et le spinelle hypothétique $V_8Li_4O_{12}$. La formule générale des spinelles mixtes est

$$Fe^{3+}_{(1-a)(1-x)-ap}\ V^{4+}_{a(1-y)+ap}\ Li^{+}_{x(1-a)+ay} \quad \text{dans les sites A,}$$
$$Fe^{3+}_{(1,5+x)(1-a)+ap}\ V^{4+}_{ay-ap+2a/3}\ Li^{+}_{(0,5-x)(1-a)-ay+4a/3} \quad \text{dans les sites B,}$$

soit, en posant $ay + (1-a)x = t$ et $a(p-y) = s$,

$$\underset{\text{Sites A.}}{Fe^{3+}_{1-a-s-t}V^{4+}_{a+s}Li^{+}_{t}} \qquad \underset{\text{Sites B.}}{Fe^{3+}_{1,5-1,5a+s+t}V^{4+}_{-s+2a/3}Li^{+}_{0,5-t+2,5a/3}} \qquad O^{2-}_{4}$$

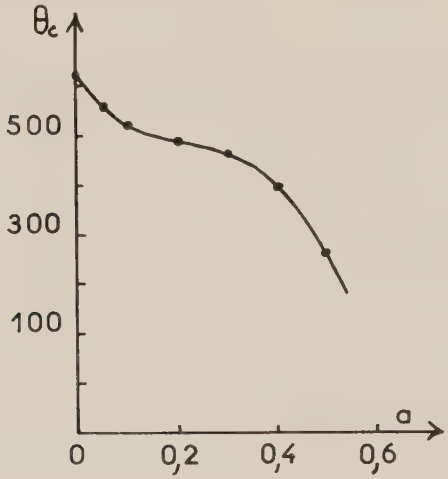

Fig. 10.

Le moment magnétique moléculaire résultant est donné par la formule

$$m = m_b = m_a = 2,5 + 10t + 8s - 8,5a/3.$$

En admettant que le lithium se trouve dans les sites B si $t = 0$ et $s = 2a/3$, la substitution des ions Fe^{3+} par les ions V^{4+} se fait uniquement en A. La droite III de la figure 11 représente, dans ce cas, la variation du moment magnétique en fonction de a avec pour équation

$$m = 2,5 + 7,5a/3.$$

La substitution se fait en B si $t = 0$ et $s = -a$, la droite IV de la figure 11 traduisant la représentation graphique de m en fonction de a, dans ce cas a pour équation $m = 2,5 - 32,5a/3$.

Les mesures expérimentales des rapports d'intensité des raies de diffraction des plans 400 et 220 groupées dans le tableau XVII fournissent une équation du second degré qui, avec celle fournie par la mesure des

moments magnétiques, constitue un système de deux équations à deux inconnues dont les solutions permettent de répartir les différents cations dans les sites A et B. Les résultats de ces calculs sont réunis dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII.

a.	$\frac{I_{400}}{I_{220}}$.	Sites A.	Sites B.	
0,1.....	1,24	$Fe^{3+}_{0,85}$ $V^{4+}_{0,09}$ $Li^{+}_{0,06}$	$Fe^{3+}_{1,40}$ $V^{4+}_{0,08}$ $Li^{+}_{0,52}$	O^{2-}_{4}
0,2.....	1,41	$Fe^{3+}_{0,70}$ $V^{4+}_{0,22}$ $Li^{+}_{0,08}$	$Fe^{3+}_{1,30}$ $V^{4+}_{0,11}$ $Li^{+}_{0,59}$	O^{2-}_{4}
0,3.....	1,58	$Fe^{3+}_{0,565}$ $V^{4+}_{0,30}$ $Li^{+}_{0,14}$	$Fe^{3+}_{1,185}$ $V^{4+}_{0,20}$ $Li^{+}_{0,61}$	O^{2-}_{4}
0,4.....	1,76	$Fe^{3+}_{0,50}$ $V^{4+}_{0,32}$ $Li^{+}_{0,18}$	Fe^{3+}_{1} $V^{4+}_{0,35}$ $Li^{+}_{0,65}$	O^{2-}_{4}
0,5.....	1,91	$Fe^{3+}_{0,52}$ $V^{4+}_{0,32}$ $Li^{+}_{0,16}$	$Fe^{3+}_{0,73}$ $V^{4+}_{0,51}$ $Li^{+}_{0,76}$	O^{2-}_{4}
0,6.....	1,49	$Fe^{3+}_{0,49}$ $V^{4+}_{0,35}$ $Li^{+}_{0,16}$	$Fe^{3+}_{0,51}$ $V^{4+}_{0,65}$ $Li^{+}_{0,84}$	O^{2-}_{4}

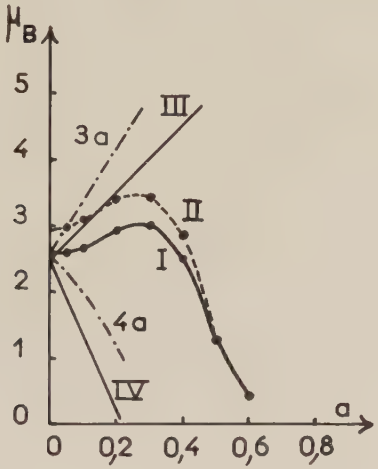

Fig. 11.

Conclusions. — Le spinelle $V_5Li_4O_{12}$ n'a pu être isolé dans les conditions de préparations adoptées, mais il peut être stabilisé dans une solution solide avec le ferrite de lithium.

Pour les valeurs de a inférieures à 0,30, les ions V^{4+} se substituent aux ions Fe^{3+} en A et en B, ceci s'accompagne d'une migration des ions Fe^{3+} des sites A vers les sites B. Les cations Li^{+} se situent dans chaque site en marquant cependant une préférence pour les sites A pour $a > 0,2$. Il faut remarquer que si jusque $a = 0,1$ les ions V^{4+} se répartissent sensiblement dans les mêmes proportions en A et B, pour des valeurs de a comprises entre 0,1 et 0,25 ces ions V^{4+} se placent préférentiellement en A. Ces conclusions sont confirmées par la position de la courbe expérimentale de variation du moment magnétique entre celles représentant les valeurs de m déduites de la répartition des cations Li^{+} en supposant une substitution totale des ions Fe^{3+} des sites A par les ions V^{4+}

(courbe III *a*) ou le remplacement des ions Fe^{3+} des sites B par des ions V^{4+} (courbe IV *a*) et par le point d'inflexion que présente la courbe de variation de la température du point de Curie pour $a = 0{,}2$.

Pour $a > 0{,}3$, les ions V^{4+} se substituent préférentiellement aux ions Fe^{3+} des sites B. Simultanément se produit une migration très importante des ions ferriques de B vers A. Le nombre d'ions Fe^{3+} en A reste ainsi sensiblement constant ainsi que celui des ions Li^{+}. Le départ des ions Fe^{3+} en B est donc comblé par l'arrivée de la presque totalité des ions V^{4+} et de la totalité des ions Li^{+}; le parallélisme entre la courbe expérimentale de variation de moment et la courbe théorique relative à la substitution des ions Fe^{3+} des sites B, la décroissance très rapide de la température du point de Curie sont en accord avec ces conclusions.

Conclusions.

L'étude générale de la substitution des ions Fe^{3+} dans le ferrite de lithium par des cations tétravalents permet de poser les conclusions suivantes :

1° Le composé $Ti_5Li_4O_{12}$ forme avec le ferrite de lithium une solution solide totale.

2° Les spinelles $Ge_5Li_4O_{12}$, $Sn_5Li_4O_{12}$ et $V_5Li_4O_{12}$ n'ont pu être isolés à l'état pur dans les conditions de préparation adoptées.

3° L'étude de la répartition des cations dans les différents sites montre la préférence des cations Ti^{4+} et Sn^{4+} pour les sites B. Les ions V^{4+} et Ge^{4+} peuvent se situer dans l'un ou l'autre des deux sites; pour de faibles valeurs de *a*, les ions Ge^{4+} marquent cependant une nette préférence pour les sites A.

Ces résultats sont en assez bon accord avec les règles de distribution ionique dans les spinelles.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

De ce travail réalisé à l'aide des analyses radiocristallographique et thermomagnétique, et de la détermination expérimentale des moments magnétiques il ressort que :

1° Les ions Fe^{3+} du ferrite de lithium peuvent être remplacés par les ions trivalents : Ga^{3+}, V^{3+}, In^{3+}, Mn^{3+}.

2° Les ions Fe^{3+} du ferrite de lithium peuvent être remplacés par les ions tétravalents : Ti^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, V^{4+}.

3° Les spinelles Ga_5LiO_8, V_5LiO_8, $Ti_5Li_4O_{12}$ forment avec le ferrite de lithium des solutions solides totales.

4° Les composés de formules : In_5LiO_8, Mn_5LiO_8, $Ge_5Li_4O_{12}$, $Sn_5Li_4O_{12}$, $V_5Li_4O_{12}$ n'ont pas pu être isolés à l'état pur, cependant ils ont été stabilisés dans des solutions solides limitées, les taux limites de substitution étant respectivement : 0,07; 0,50; 0,36; 0,065; 0,60.

5° En combinant les résultats fournis par les mesures expérimentales de moments magnétiques et celles des rapports d'intensité des raies 400 et 220 de diffraction X, nous avons déterminé la répartition des différents cations, sauf dans le cas du système Fe_5LiO_8-Mn_5LiO_8.

Les ions In^{3+}, Ga^{3+} montrent une très nette préférence pour les sites octaédriques dans certains composés mixtes. Les ions V^{3+} se situent en B, ceci est en accord avec les lois de l'électrostatique. L'étude du système Fe_5LiO_8-V_5LiO_8 montre que le passage du spinelle inverse au spinelle direct donne naissance à un spinelle statistiquement désordonné et ce pour $a = 0,6$.

Les ions Ti^{4+} et Sn^{4+} montrent une préférence pour les sites B, les ions V^{4+} et Ge^{4+} se placent dans l'un ou l'autre site, toutefois à faible teneur Ge^{4+} marque une nette préférence pour les sites A.

Les résultats obtenus montrent clairement que les règles de distribution des cations établies dans le cas de spinelles substitués contenant deux cations ne conviennent pas pour des composés contenant trois ions métalliques dont un ou deux sont porteurs.

6° Le système TiO_2-Li_2O est caractérisé par l'existence de trois corps de composition bien définie. TiO_3Li_2 appartient au système cubique; $Ti_3Li_2O_7$ au système quadratique ($a = 9,77$ Å, $c = 8,79$ Å); $Ti_5Li_4O_{12}$ possède la structure spinelle ($a = 8,352$ Å).

BIBLIOGRAPHIE.

[1] W. H. Bragg, *Nature*, t. 95, 1915, p. 561; *Phil. Mag.*, t. 30, 1915, p. 305.
[2] S. Nishikawa, *Proc. Tokyo math. Phys. Soc.*, t. 8, 1915, p. 199.
[3] Braun, *Nature*, t. 170, 1952, p. 1123.
[4] F. Bertaut, *C. R. Acad. Sc.*, t. 230, 1950, p. 213.
[5] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 2e édit., 1956.
[6] E. W. Gorter, *Saturation, Magnetisation and Cristal Chemistry of ferrimagnetic oxydes* (*Thèse*, Leyde, 1954; *Philips Res. Rep.*).
[7] Romeijn, *Philips Res. Rep.*, t. 8, 1953, p. 304.
[8] L. Néel, *Ann. Phys.*, t. 5, 1948, p. 137.
[9] Y. Yafet et C. Kittel, *Phys. Rev.*, t. 87, 1952, p. 290.
[10] K. F. Niessen, *Physica*, t. 17, 1951, p. 1033; t. 18, 1952, p. 449; t. 19, 1953, p. 445, 1033 et 1127.
[11] J. C. Bernier, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1724.
[12] Kordes et Rottig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 264, 1951, p. 34.
[13] Allison et Compton, *X Rays in theorie and experiment*, Mac Millan and Co., London, 1935.
[14] R. Pauthenet, *Ann. Phys.*, t. 7, 1952, p. 710.

[15] Hahn et Treune, *Naturwiss. Dtsch.*, t. 44, 1957, p. 33.
[16] Debray et Hardy, *C. R. Acad. Sc.*, t. 251, 1960, p. 725.
[17] Kordes, *Z. Krist.*, t. 91, 1935, p. 204.
[18] Carter, Miles et Welch, *The proceeding of the Institution of Electrical Engineers*; part B : *Supplement Convention on ferrites*, octobre-novembre 1956.
[19] Kato, *Bull. Chem. Jap.*, t. 32, n° 68, 1959, p. 585.
[20] Stricklerdw et Roy, *J. Amer. ceram. Soc.*, t. 44, 1961, p. 225.
[21] J. A. Schulkes et G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, vol. 24, 1963, p. 1651.
[22] M. Lenglet et M. Lensen, *C. R. Acad. Sc.*, t. 254, 1962, p. 4302.
[23] M. Lensen, *Thèse; Ann. Chem.*, 1959, p. 892.
[24] M. Lenglet et M. Lensen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 262.
[25] Werwey et Heilmann, *J. Chem. Phys.*, t. 15, 1947, p. 174.
[26] Maxwell et Pickart, *Phys. Rev.*, t. 96, 1954, p. 1501.
[27] Mason, *Amer. Min.*, t. 32, 1947, p. 326.
[28] Sinha, Sanjana et Biswas, *Acta Cristallogr. Dan.*, t. 10, 1957, p. 439.
[29] Sinha, Sanjana et Biswas, *J. Phys. Chem.*, U. S. A., t. 62, 1958, p. 191.
[30] Wickam et Croft, *Phys. Chem. Solids*, G. B., t. 7, 1958, p. 351.
[31] Baltzer et White, *J. Appl. Phys.*, t. 29, 1958, p. 445.
[32] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, New York, London, 1963.
[33] Jonker, *III Reunion internacionale sobre reactividad de los solidos Resumeres*, Madrid, 1956, p. 17.
[34] F. Bertaut et Durif, *C. R. Acad. Sc.*, t. 236, 1953, p. 212.
[35] M. Lenglet et M. Lensen, *C. R. Acad. Sc.*, t. 253, 1961, p. 2982.
[36] Strunz et Jacob, *Neues J. Mineral Monalth. Dtsch.*, t. 4, 1960, p. 78.
[37] Rudorff et Reuter, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. B 253, 1947, p. 194.
[38] Rudorff, Walter et Becker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. B 285, 1956, p. 287.
[39] Rogers, *Solids State Quart. Prog. Repts.*, July, 1961, p. 15.
[40] Wickham, Menyak, Dwight et Arnolt, *Solids State Quart. Progr. Repts.*, 15 janvier 1960.
[41] Wickham, Menyak, Dwight et Arnolt, *Solids State Quart. Progr. Repts.*, 15 avril 1960.

(Manuscrit reçu le 22 décembre 1964.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Collisions inélastiques entre atomes et molécules

Vu et approuvé :

Paris, le 26 janvier 1965.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & Cie
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55
168171-65
Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1703.

Imprimé en France

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & Cie
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55
168171-65
Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1703.

Imprimé en France